

Neuartige di- und trinucleare
Polymethinfarbstoffe
Synthese und Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WALTER MROSEK
aus Unterrieden

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Neuartige di- und trinucleare
Polymethinfarbstoffe
Synthese und Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WALTER MROSEK
aus Unterrieden

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 13.12.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. C. Reichardt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Maier





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Seite

A Allgemeiner und theoretischer Teil

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	9
2.1	Derivate substituierter Glutaconaldehyde	9
2.1.1	5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al	9
2.1.2	Natriumsalz des α -Formyl-glutaconaldehyds	13
2.1.3	3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetramethoxypentan-3-ol	14
2.1.4	3-substituierte 5-Methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-Salze	15
2.2	Heterocyclische Immonium-Salze	16
2.3	Pyrylium- und Thiapyrylium-Salze	16
3.	Zwischenprodukte	17
3.1	ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine	17
3.1.1	Synthese der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine	17
3.1.2	Struktur und Eigenschaften der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine	18
3.1.2.1	UV/VIS-Spektren der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine	20
3.2	γ -Formyl-hexamethinmerocyanine	21
3.2.1	Synthese der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine	21
3.2.2	Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine	22
3.3	γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole	24
3.3.1	Synthese der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole	24
3.3.2	Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole	24

3.4	γ -Formyl-hexamethinhemicyanine	28
3.4.1	Synthese der γ -Formyl-hexamethin-hemicyanine	29
3.4.2	Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine	29
3.4.2.1	UV/VIS-Spektren der γ -Formyl-hexamethin-hemicyanine	29
3.5	γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole	35
3.5.1	Synthese der γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole	35
3.5.2	Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole	36
3.6	γ -(Acroleinyl)pentamethincyanine	39
3.6.1	Synthese der γ -(Acroleinyl)pentamethincyanine	39
3.6.2	Struktur und Eigenschaften der γ -(Acroleinyl)pentamethincyanine	40
3.6.2.1	UV/VIS-Spektren der γ -(Acroleinyl)pentamethincyanine	42
3.7	γ -substituierte Heptamethincyanine	44
3.7.1	Synthese der γ -substituierten Heptamethincyanine	44
3.7.2	Struktur und Eigenschaften der γ -substituierten Heptamethincyanine	45
3.7.2.1	UV/VIS-Spektren der γ -substituierten Heptamethincyanine	49
4.	Trinucleare Polymethinfarbstoffe	50
4.1	[3.2.2]Octamethincyanine	50
4.1.1	Synthese der [3.2.2]Octamethincyanine	51
4.1.2	Struktur und Eigenschaften der [3.2.2]Octamethincyanine	52
4.1.2.1	UV/VIS-Spektren der [3.2.2]Octamethincyanine	57
4.2	[3.3.1]Octamethincyanin	59
4.2.1	Synthese des [3.3.1]Octamethincyanins	59

4.2.2	Struktur und Eigenschaften des [3.3.1] Octamethincyanins	60
4.3	[4.2.2] Nonamethincyanin	63
4.3.1	Synthese des [4.2.2] Nonamethincyanins	63
4.3.2	Struktur und Eigenschaften des [4.2.2] Nonamethincyanins	64
4.4	[3.3.3] Decamethincyanin	69
4.4.1	Synthese des [3.3.3] Decamethincyanins	69
4.4.2	Struktur und Eigenschaften des [3.3.3] Decamethincyanins	70
4.5	UV/VIS-Spektren der neuen trinuclearen Polymethinfarbstoffe	72
4.5.1	UV/VIS-Spektren des [3.3.1] Octamethin- cyanins	73
4.5.2	UV/VIS-Spektren des [4.2.2] Nonamethin- cyanins	74
4.5.3	UV/VIS-Spektren des [3.3.3] Decamethin- cyanins	76
5.	δ -substituierte Heptamethincyanine	79
5.1	Synthese der δ -substituierten Hepta- methincyanine	79
5.2	Struktur und Eigenschaften der δ -substitu- ierten Heptamethincyanine	81
5.2.1	Einfluß der δ -Substituenten auf die Elektronenspektren	81
5.2.2	Einfluß der δ -Substituenten auf die ^1H -NMR-Spektren	84
5.2.3	Einfluß der δ -Substituenten auf die ^{13}C -NMR-Spektren	87
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	90

B Experimenteller Teil

1.	Vorbemerkungen	94
2.	Beschreibung der Versuche	95
2.1	Ausgangsverbindungen	95
2.1.1	5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4- al (<u>8</u>)	95
2.1.2	α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (<u>9</u>)	96
2.1.3	3-substituierte 5-Methoxy-N,N-dimethyl- 2,4-pentadien-1-iminium-Salze (<u>24a-c</u>)	97
2.1.4	1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten (<u>43</u>)	97
2.1.5	2-Brom-glutaconaldehyddianil-hydrochlorid (<u>39</u>)	97
2.1.6	3-Methyl-glutaconaldehyddianil-hydro- chlorid (<u>42</u>)	97
2.1.7	3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetra- methoxypentan-3-ol	97
2.1.8	Heterocyclische N-Alkyl-immonium-tetra- fluoroborate (<u>10</u>)	97
2.1.9	Pyrylium- und Thiapyrylium-Salze (<u>25-28</u>)	97
2.2	ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine	97
2.2.1	1,3,3-Trimethyl-2-(5,5-diformyl-pentadien- 2,4-yliden)-indolenin (<u>11a</u>)	97
2.2.2	3-Methyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4- yliden)-benzoselenazolin (<u>11b</u>)	98
2.2.3	3-Methyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4- yliden)-benzothiazolin (<u>11c</u>)	99
2.3	γ -Formyl-hexamethinmerocyanine	99
2.3.1	1,3,3-Trimethyl-2-(3,5-diformyl-pentadien- 2,4-yliden)-indolenin (<u>12a</u>)	99
2.3.2	3-Methyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4- yliden)-benzoselenazolin (<u>12b</u>)	100
2.3.3	3-Methyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4- yliden)-benzothiazolin (<u>12c</u>)	100
2.3.4	1-Ethyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4- yliden)-1,2-dihydrochinolin (<u>12d</u>)	101

2.7.2	Bis(1-ethyl-chinolin-2-yl)- γ -(3-acroleinyl) penta-methinium-tetrafluoroborat (<u>14d</u>)	108
2.7.3	Bis(1-methyl-chinolin-2-yl)- γ -(3-acroleinyl) pentamethinium-tetrafluoroborat (<u>14e</u>)	108
2.8	γ -substituierte Heptamethincyanine	109
2.8.1	γ -Formyl-bis(1,3,3-trimethyl-indolenin- 2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>13a</u>)	109
2.8.2	Bis(5-Chlor-1,3,3-trimethyl-indolenin-2- yl)- γ -formyl-heptamethinium-tetrafluoro- borat (<u>13f</u>)	110
2.8.3	γ -Brom-bis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl) heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>40</u>)	110
2.9	Trinucleare Farbstoffe	111
2.9.1	[3.2.2]Octamethincyanine	111
2.9.1.1	1-Dimethylamino-6,8-bis(1,3,3-Trimethyl- indolenin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium- bistetrafluoroborat (<u>17a</u>)	111
2.9.1.2	1-Dimethylamino-6,8-bis(3-methyl-benzo- selenazolin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium- bistetrafluoroborat (<u>17b</u>)	112
2.9.1.3	1-Dimethylamino-6,8-bis(3-methyl-benzo- thiazolin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium-bis tetrafluoroborat (<u>17c</u>)	112
2.9.1.4	1-Dimethylamino-6,8-bis(1-ethyl-chinolin- 2-yl)-[3.2.2]octamethindium-bistetra- fluoroborat (<u>17d</u>)	113
2.9.2	1,7,8-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2- yl)-[3.3.1]octamethinium-tetrafluoro- borat (<u>45</u>)	113
2.9.3	1,7,9-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)- [4.2.2]nonamethindium-bistetrafluoro- borat (<u>15a</u>)	114
2.9.4	1,7,10-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2- yl)-[3.3.3]decamethinium-tetrafluoroborat (<u>7a</u>)	115
2.10	δ -substituierte Heptamethincyanine	116
2.10.1	Bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)hepta- methinium-tetrafluoroborat (<u>19a</u>)	116

2.4	γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole	101
2.4.1	4-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-2,6-diphenylthiapyran (<u>32</u>)	101
2.4.2	4-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-2,6-diphenylpyran (<u>30</u>)	102
2.5	γ -Formyl-hexamethinhemicyanine	103
2.5.1	1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>16a</u>)	103
2.5.2	1-Dimethylamino-4-formyl-6-(3-methyl-benzoselenazol-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>16b</u>)	103
2.5.3	1-Dimethylamino-4-formyl-6-(3-methyl-benzothiazol-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>16c</u>)	104
2.5.4	1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1-ethyl-chinolin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>16d</u>)	104
2.5.5	1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1-methyl-chinolin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>16e</u>)	105
2.6	γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole	105
2.6.1	1-Dimethylamino-6-(4,6-diphenyl-pyran-2-yl)-4-formyl-hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>35</u>)	105
2.6.2	1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenyl-pyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-tetrafluoroborat (<u>29</u>)	106
2.6.3	1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenyl-thiapyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-perchlorat (<u>31</u>)	107
2.7	γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine	107
2.7.1	Bis(3-methyl-benzothiazol-2-yl)- γ -(3-acroleinyl)pentamethinium-tetrafluoroborat (<u>14c</u>)	107

2.10.2	δ-Methyl-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19b</u>)	117
2.10.3	δ-Ethoxy-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19c</u>)	117
2.10.4	δ-Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19d</u>)	118
2.10.5	δ-Brom-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19e</u>)	118
2.10.6	δ-Iod-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19f</u>)	119
2.10.7	δ-Pyridinio-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (<u>19g</u>)	120

Allgemeine Hinweise:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis.

Die Numerierung der Atome erfolgte aus systematischen Gründen entgegen den Nomenklaturregeln.

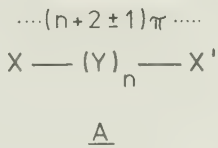
Die Formeln von exemplarischen Vertretern der neu dargestellten Farbstoffklassen sind auf einem Faltblatt am Ende der Arbeit zusammengestellt.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:
Lit. 19)

A Allgemeiner und theoretischer Teil

1. Einleitung und Problemstellung

Polymethine sind Verbindungen der allgemeinen Formel A.

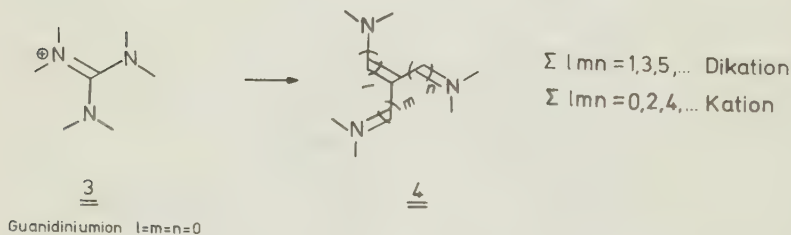


<u>X, X'</u>	<u>Y</u>
C N O	C N O
Si P S	Si P S
Ge As Se	Ge As Se
Sn Sb Te	Pb Sb Te

Sie enthalten eine durch X und X' begrenzte und aus n Einheiten Y gebildete Kette, deren π -Elektronenzahl gegenüber der Kettengliederzahl (n+2) um ein Elektron vermehrt oder vermindert ist. X, X' und Y können Atome der IV., V. oder VI. Hauptgruppe sein oder aus Gruppen dieser Atome bestehen. Bereits bekannt sind Polymethine, die als Kettenendatome X und X' Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel und als Kettenatome Y Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon aufweisen ¹⁻⁵⁾.

Eine wichtige Klasse der Polymethine stellen die Cyanine dar, bei denen X und X' aus stickstoffhaltigen Gruppen bestehen. Diese Klasse wird nach der Anzahl der Endgruppen X und X' unterteilt in di- bzw. trinucleare Cyanine 2 bzw. 4. Die Stammverbindung der Verbindung 2 ist das Amidinium-

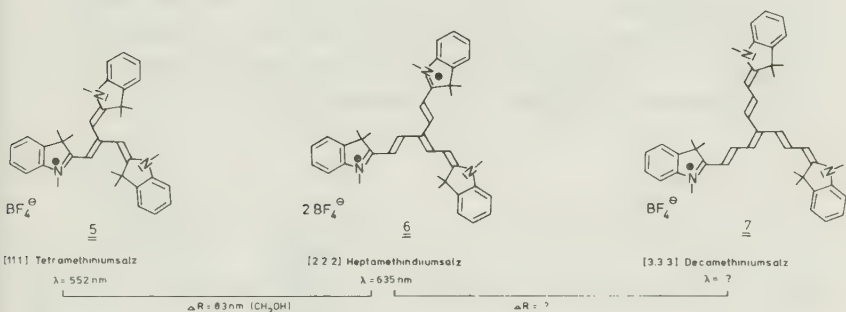
kation 1 mit $n=0$. Die trinuclearen Farbstoffe 4 leiten sich vom Guanidiniumkation 3 mit $l=m=n=0$ ab. Unter Anwendung des "Vinylogie-Prinzips" gelangt man vom Amidiniumkation 1 ($n=0$) zu seinen höheren dinuclearen Homologen 2 ($n \geq 1$).



Durch Verlängerung eines oder mehrerer Äste des Guanidiniumkations 3 ($l=m=n=0$) um eine oder mehrere Methingruppen ("Methinylogie-Prinzip") kommt man zu den höheren Homologen der trinuclearen Farbstoffe 4. Die Ladung eines trinuclearen Cyanins 4 wird von der Summe $\Sigma l,m,n$ der Methingruppen bestimmt. Ist die Summe $\Sigma l,m,n$ geradzahlig, so liegt der betreffende Farbstoff 4 als Kation vor, ist dagegen $\Sigma l,m,n$ ungeradzahlig, dann ist das betreffende Cyanin 4 ein Dikation.

In der Reihe der dinuclearen Cyanine 2 beobachtet man, daß die Verlängerung der Methinkette um eine Vinylgruppe eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums um ca. 100 nm bewirkt (Vinylensprung). Werden die drei Äste des trinuclearen Methinsystems 4 um jeweils eine Methingruppe verlängert, wie beim Übergang vom [1.1.1]

Tetramethin 5 ⁶⁻¹³⁾ zum [2.2.2]Heptamethin 6, so findet man in diesem Fall eine ähnlich große Bathochromie, die als "Methinsprung" bezeichnet werden kann ¹³⁾. Eine systematische Untersuchung des Kettenlängeneinflusses auf die Lichtabsorption der trinuclearen Cyanine 4 stand jedoch bisher noch aus. So wäre es besonders wissenswert, ob beim Übergang vom [2.2.2]Heptamethin 6 zum [3.3.3]Decamethin 7 ein ähnlich großer Methinsprung in der Lichtabsorption wie beim Übergang von 5 zu 6 auftritt. Der Einfluß der Kettenlänge auf das UV/VIS-spektroskopische

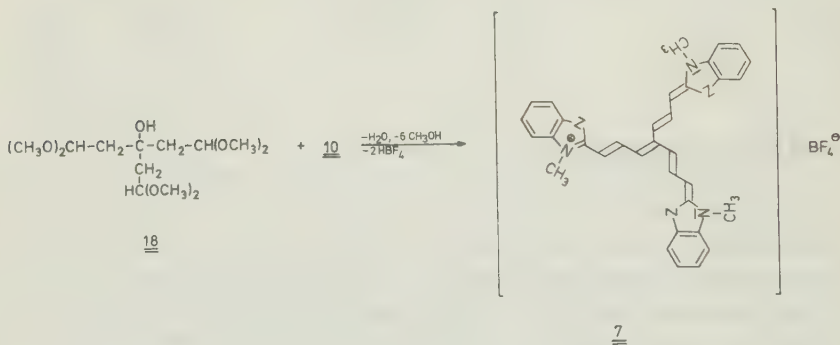


Verhalten der Cyanine 4 sollte anhand weiterer repräsentativer Vertreter mit drei Indolenin-Endgruppen an unterschiedlich langen Ästen studiert werden. Dazu wurde ein Octa- und ein Nonamethin ausgewählt. Der Einfluß der Basizität der Endgruppen auf die UV/VIS-Spektren der trinuclearen Farbstoffe 4 wurde bereits von Reichardt und Mormann ¹³⁾ am Beispiel der trinuclearen [2.2.2]Heptamethine untersucht.

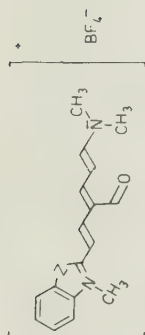
Für die Synthese der gewünschten trinuclearen Farbstoffe 4 bzw. entsprechender Oxonole bietet sich das Verfahren von Reichardt und Mitarbeitern ¹³⁻¹⁵⁾ an, bei dem methylsubstituierte heterocyclische Immoniumsalze 10 bzw. methylsubstituierte Pyryliumsalze 25-28 (siehe Seite 16) mit

geeigneten Trialdehyden oder deren Derivaten im Sinne einer Aldolreaktion umgesetzt werden (siehe Schema 1). Die mit dem Übergang von den [2.2.2]Heptamethin- zu den neu darzustellenden [3.3.3]Decamethincyaninen verbundene Verlängerung des Polymethinsystems sollte, wie in der Cyaninchemie hinreichend bekannt, mit einer starken Stabilitätsabnahme der Farbstoffe verbunden sein. Hieraus ergibt sich die Frage, ob Cyaninfarbstoffe mit einem so ausgedehnten verzweigten Polymethinsystem wie das der [3.3.3]Decamethincyanine 7 überhaupt noch genügend stabil sind, um isoliert werden zu können.

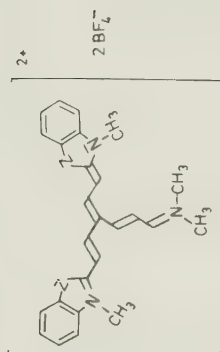
Durch Kondensation der Quartärsalze 10 mit dem bekannten Trialdehydderivat 3-(2,2-Dimethoxy-ethyl-1,1,5,5-tetramethoxypentan-3-ol (18) ¹⁶⁾ sollten sich die neuartigen [3.3.3]Decamethinfarbstoffe 7 herstellen lassen.



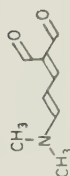
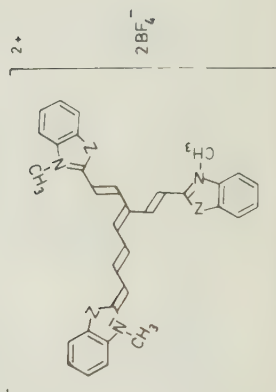
Für die Synthese von [4.2.2]Nonamethincyaninen 15 bietet sich das Natriumsalz des Trialdehyds 9 bzw. dessen bereits beschriebenes Derivat 8 ¹⁷⁾ an (siehe Schema 2). Die Feinstruktur von 8 war noch aufzuklären und das Natriumsalz 9 durch alkalische Hydrolyse von 8 darzustellen. Die möglichen Synthesewege der [4.2.2]Nonamethinfarbstoffe, ausgehend von den Verbindungen 8 und 9, sind in den beiden Schemata 1 und 2 zusammengestellt.



16



17



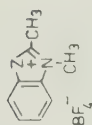
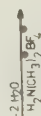
8



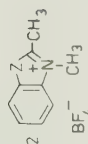
8



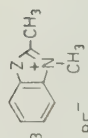
8



10



10



10

Setzt man das Natriumsalz des α -Formyl-glutaconaldehyds 9 mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen Immoniumsalzen 10 um, so sind abhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner und von der Position der reagierenden Formylgruppen mindestens fünf verschiedene Reaktionsprodukte zu erwarten (Schema 1).

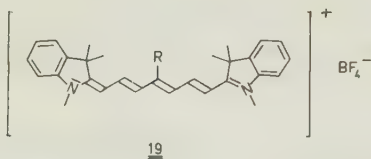
Die Kondensation von 9 und 10 in äquimolarem Verhältnis sollte zu den zwei stellungsisomeren Formylhexamethin-merocyaninen 11 und 12 führen; die Reaktion von 9 mit zwei Molen Quartärsalz zu den formylsubstituierten Hepta- bzw. Pentamethincyaninen 13 und 14. Die [4.2.2]Nonamethincyanine 15 könnten schließlich durch Reaktion von 9 mit drei Molen Quartärsalz 10 gebildet werden. Wenn möglich, sollten die bei schrittweiser Kondensation auftretenden Zwischenstufen 11-14 isoliert und charakterisiert werden. Für die Reaktion von 8 mit 10 (vergl. Schema 2) gilt ähnliches.

Ob sich diese Reaktionen auch zur Darstellung entsprechender Oxonol- und Thiaoxonol-Farbstoffe eignen, war durch Einsatz von Pyrylium- und Thiapyrylium-Salzen anstelle der N-heterocyclischen Endgruppen 10 zu überprüfen.

Auch sollte eine immer noch fehlende gesicherte Einordnung der Pyrylo- und Thiapyrylo-Endgruppen in die Brooker'sche Basizitätsreihe der N-heterocyclischen Endgruppen durch einen Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Hemioxonole und -thiaoxonole 29,31 und 35 mit denen der Hemicyanine 16 versucht werden.

Die durch Addition von Vilsmeier-Reagenzien an 1-Methoxy-1-buten-3-in erhaltenen 3-halogensubstituierten Pentamethiniumsalze 24a-c ¹⁸⁾ stellen sowohl Derivate des Glutaconaldehyds als auch verkappte Säurehalogenide dar, bei denen sich das Halogenatom nucleophil austauschen lassen sollte. Bei entsprechender Reaktionsführung müßten sie sich sowohl zur Darstellung der [3.3.1]Octamethincyanine, als auch für die

Synthese von δ -substituierten Heptamethinfarbstoffen 19 eignen ¹⁹⁾.



Die Lage der längstwelligsten Absorptionsmaxima von Polymethinfarbstoffen kann durch Ersatz der Kettenmethingruppen durch Heteroatome oder durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette in zumeist theoretisch voraussagbarer Weise beeinflusst werden ²⁰⁻²⁸⁾, was für die praktische Anwendung dieser Farbstoffe von Bedeutung ist. So führt die Substitution des Methinwasserstoffatoms in der γ -Position von Pentamethincyaninen durch elektronenziehende bzw. elektronenabgebende Substituenten in der Regel zu einer hypsochromen bzw. bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande, ein Befund, der die Ermittlung Hammett'scher Substituentenkonstanten auf UV/VIS-spektroskopischem Wege ermöglichte ^{13,25,29-31)}.

Da sich für die δ (meso)-substituierten Heptamethincyanine 19 ein genau umgekehrter Substituenteneinfluß auf die Lichtabsorption wie bei den ebenfalls meso(γ)-substituierten Pentamethincyaninen vorhersagen läßt, sollte diese mit praktischen Konsequenzen verbundene Voraussage an sieben Beispielen experimentell überprüft werden.

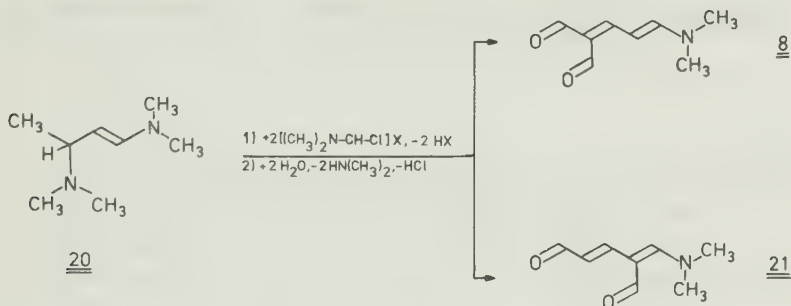
Bei den γ -substituierten Pentamethinfarbstoffen konnte ein Substituenteneffekt auf die ¹³C-NMR-Absorptionen weit vom Substitutionsort entfernter C-Atome beobachtet werden ³²⁾. Ob sich ein solch weitreichender Substituenteneffekt auch bei den δ -substituierten Heptamethincyaninen, womöglich über 10 (!) Bindungen hinweg finden lassen würde, sollte durch Aufnahme und Auswertung der vermutlich komplexen ¹³C-NMR-Spektren dieser Farbstoffe untersucht werden.

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

2.1 Derivate substituierter Glutaconaldehyde

2.1.1 Darstellung des 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8)

Nach Arnold ¹⁷⁾ ergibt die Vilsmeier-Formylierung des aus Crotonaldehyd und Dimethylamin gut zugänglichen 1,3-Bis-(dimethylamino)butens-1 (20) eine kristalline Verbindung, für die die Strukturen 8 und 21 denkbar sind.



Eine Unterscheidung, welches der beiden Isomeren bei dieser Reaktion entsteht, wurde von Arnold nicht getroffen. Sie sollte ¹H-NMR-spektroskopisch leicht durchzuführen sein. Im Falle von 8 erwartet man für die Aldehyd-Protonen zwei nicht aufgespaltene Signale, Dagegen sollte das ¹H-NMR-Spektrum von 21 zwei Aldehydsignale aufweisen, von denen eines durch eine vicinale Kopplung stark aufgespalten sein sollte. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) des Formylierungs-Produktes enthält im Aldehydprotonenbereich zwei nicht aufgespaltene Signale bei 9.3 und 9.6 ppm, was für die zuerst genannte Struktur 8 spricht. Für die N-Methylprotonen findet man ebenfalls zwei Singulets bei 3.11 und 3.31 ppm. Dies deutet auf eine Aufhebung der freien Drehbarkeit um die

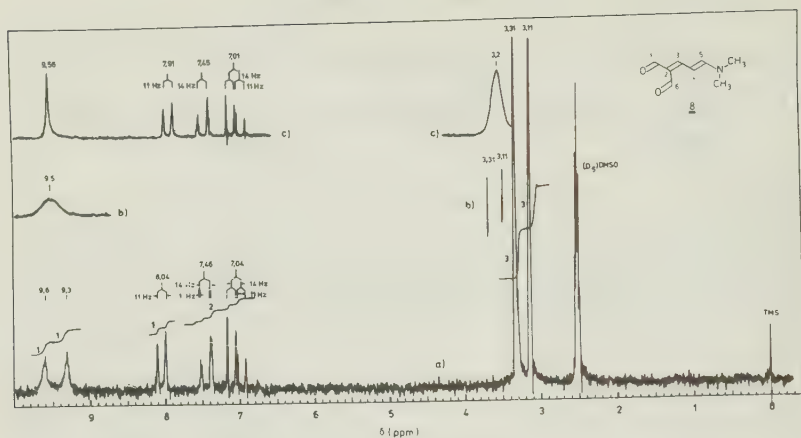
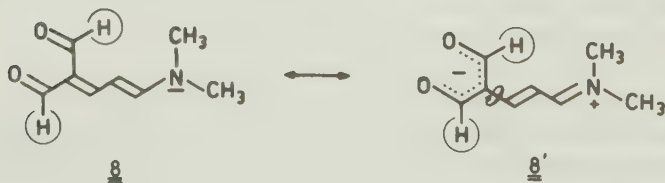


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 5-Dimethylamino-2-formylpentadien-2,4-al (8) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard, Aufnahmetemperaturen: a) 20 °C, b) 58 °C und c) 101 °C, Konzentration 1.6 Gew.-%.

$\text{C}^2\text{-C}^3$ - und $\text{C}^5\text{-N}$ -Bindungen infolge Beteiligung der Resonanzform 8' am Grundzustand hin. Bei Temperaturerhöhung werden



die durch die partiellen Doppelbindungen hervorgerufenen Rotationsbarrieren überwunden und sowohl die Signale der Aldehyd- als auch der N-Methylprotonen fallen zusammen.

Diese bei erhöhter Temperatur auftretende chemische und magnetische Äquivalenz steht nur mit dem Strukturvorschlag 8 in Einklang.

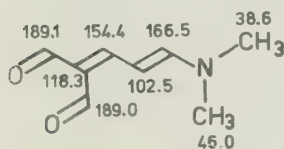
Die Temperaturabhängigkeit von Form und Lage der Signale für die Aldehyd- und N-Methylprotonen gestattet es, nach Gutowski und Holm^{33,34)} die Höhe der Rotationsbarrieren aus den Koaleszenztemperaturen und den Linienabständen ohne Austausch für die beiden ungekoppelten AB-Fälle über die Eyring-Gleichung zu berechnen.

Aus der Koaleszenztemperatur von $T_c = 58^\circ\text{C}$ für die Signale der beiden Aldehydprotonen von 8 und einem Linienabstand ohne Austausch von 30 Hz errechnet sich eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Rotationsbarriere für die $\text{C}^2\text{-C}^3$ -Bindung von 15.4 kcal/mol bei 58°C . Für die Signale der beiden N-Methylgruppen beträgt die Koaleszenztemperatur $T_c = 101^\circ\text{C}$ und der Linienabstand 20 Hz. Dies entspricht einer Rotationsbarriere für die $\text{C}^5\text{-N}$ -Bindung von $\Delta G^\ddagger = 17.7$ kcal/mol bei 101°C ³⁵⁾. Die Höhe dieser Rotationsbarrieren³⁶⁾ spricht ebenfalls für die Annahme, daß die dipolare mesomere Grenzstruktur 8' am Elektronengrundzustand von 8 erheblich beteiligt sein muß.

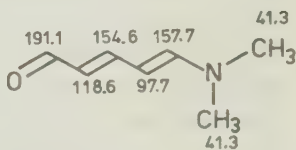
Unter Berücksichtigung der dipolaren Resonanzform 8' kann das Dublett bei 8.04 ppm dem Proton 5-H zugeordnet werden. Es ist dem eine positive Teilladung tragenden Stickstoffatom benachbart und absorbiert deshalb bei tiefstem Feld. Das Signal des Protons 3-H bei 7.46 ppm wird durch die Kopplungen mit 4-H ($J_{3,4}=14$ Hz) und dem Aldehydproton 6-H ($J_{3,6}=1$ Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten, während das Dublett von Dubletts bei 7.04 ppm vom Wasserstoffatom 4-H stammt ($J_{3,4}=14$ Hz, $J_{4,5}=11$ Hz). Die Größe der Kopplungskonstanten sprechen für die zunächst nur angenommene all-trans-Konfiguration der Methinkette von 8.

Da bekanntlich die chemischen Verschiebungen der C-Atome mit den Elektronendichten an diesen C-Atomen korrelieren, wurde auch das ^{13}C -NMR-Spektrum des Vilsmeier-Produktes 8 aufgenommen. Die Zuordnung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen

von 8 wurde so durchgeführt, daß die Resonanzlagen vergleichbarer C-Atome von 8 und dem bekannten 22³⁷⁾ möglichst geringe Unterschiede aufwiesen.



8



22

Bei 189.1 und 189.0 ppm erscheinen die Signale der beiden Carbonyl-C-Atome. Sie sind im Vergleich zu dem Signal des Aldehyd-C-Atoms von 22 geringfügig nach hohem Feld verschoben. Die daraus abzuleitende höhere Elektronendichte an den Carbonyl-C-Atomen von 8 ist durch die mit dem erhöhten Elektronenzug der zwei Formylgruppen auf das π -Elektronensystem verbundene Polarisierung des Moleküls zu erklären. Dies steht mit der für 8 formulierten Grenzstruktur 8' in Einklang. Bei 166.5 ppm findet man das Signal von C-5. Das Atom C-5 des Moleküls 22 erscheint bei 157.7 ppm. Dementsprechend ist die π -Elektronendichte an C-5 in Verbindung 8 durch den elektronenziehenden Einfluß der zwei Formylgruppen deutlich geringer als an C-5 in 22. Die Signale von C-3 und C-4 liegen bei 154.4 bzw. 102.5 ppm. Das Signal bei 118.3 ppm erscheint auch im off-resonance-Spektrum als Singulett und wird daher dem C-2 zugeordnet. Eine bemerkenswerte Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen findet man für die Atome C-2 und C-3 von 8 und 22. Für die N-Methylgruppen erscheinen wie im ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale bei 46.0 und 38.6 ppm.

Im IR-Spektrum ist die C=O-Valenzschwingungsbande von 8 zu extrem niedrigen Wellenzahlen verschoben. Ihre Lage bei 1605 cm^{-1} läßt auf eine stark erniedrigte C=O-Doppelbindungsordnung schließen, was erneut die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 8' am Grundzustand bestätigt.

2.1.2 Darstellung des α -Formyl-glutaconaldehyd-Natriumsalzes 9

Das vinyloge Carbonsäureamid 8 läßt sich mit wässriger ³⁸⁾ oder ethanolischer Natronlauge in sehr guten Ausbeuten zum Natriumsalz 9 des bisher unbekannten α -Formylglutaconaldehyds hydrolysieren. Das Natriumsalz 9 fällt bei langsamer Kristallisation aus einem Wasser/Aceton/Chloroform-Gemisch in langen,

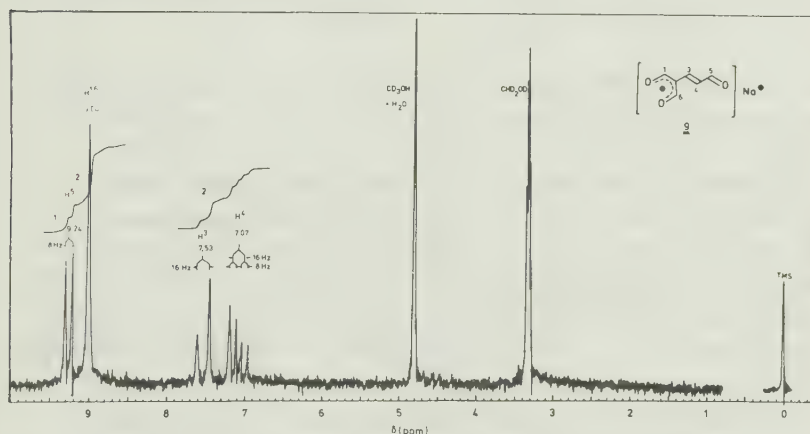


Abb. 2: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 9, aufgenommen in CD₃OD bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard.

feinen, schwachgelben Nadeln an, die bei 259-260 °C unter Zersetzung schmelzen. Der Strukturvorschlag gründet sich neben der Elementaranalyse im wesentlichen auf das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2) von 9 in [D₄]Methanol.

Die Signale bei 9.24 und 9.00 ppm werden auf Grund ihrer Lage und des Intensitätsverhältnisses den Aldehyd-Protonen 5-H bzw. 1-H und 6-H zugeordnet. Das Dublett von Dubletts bei 7.07 ppm ist dem Proton 4-H zuzuschreiben. Bei 7.53 ppm

erscheint das Signal des Protons 3-H. Die Größe der Kopplungskonstanten $J_{3,4}=16$ Hz steht in Einklang mit der formulierten trans-Anordnung an der Bindung C^3-C^4 . Das Anion von 9 kann als Pentamethin- oder Trimethinoxonol formuliert werden. Die Hochfeldverschiebung des Signals von 1-H und 6-H gegenüber dem Signal von 5-H spricht für ein Überwiegen der formulierten Trimethinoxonolform am elektronischen Grundzustand von 9. Dieser Befund steht in Einklang damit, daß die Rotationsbarriere um die Bindung C^2-C^3 von 9 nicht so hoch ist wie die entsprechende von 8 (vgl. Abschnitt 2.1.1).

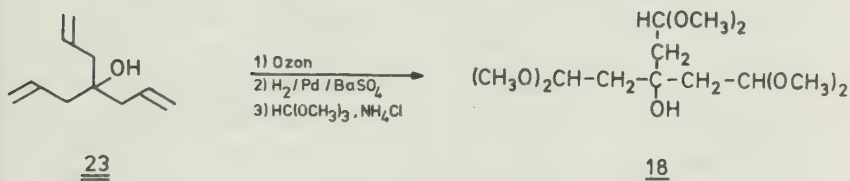
Die aus den ^1H -NMR-Daten abgeleitete unsymmetrische Ladungsverteilung in 9 wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt. Die Signale von 9 werden nach dem im Abschnitt 5.2.3 näher beschriebenen Verfahren sowie durch Vergleich mit den NMR-Daten des Glutaconaldehydanions zugeordnet. Die relative Hochfeldverschiebung der Aldehyd-C-Atome C-1 und C-6 (188.3 ppm) gegenüber C-5 (194.8 ppm), und von C-2 (114.7 ppm) bezogen auf C-4 (119.1 ppm), ist nur mit der formulierten acroleinyl-substituierten Trimethinoxonolform 9 vereinbar. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des unsubstituierten Glutaconaldehyds betragen 184.79 (C-1), 106.75 (C-2, C-4), 160.29 (C-3) und 184.74 ppm (C-5) ³⁹).

Das IR-Spektrum von 9 weist neben zwei Aldehyd-CH-Valenzschwingungsbanden bei 2750 und 2820 cm^{-1} eine für konjugierte Aldehyde charakteristische, zu niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande bei 1665 cm^{-1} auf.

2.1.3 3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetramethoxypentan-3-ol

Das Triallylcarbinol 23, in einer Grignard-Reaktion aus Allylmagnesiumhalogeniden und Kohlensäurederivaten leicht darstellbar ^{16,40}), läßt sich nach Stetter ¹⁶) durch Ozonolyse, reduktiver Spaltung des Ozonids und anschließender Acetalisierung in das Hexamethylacetal 18 überführen. Die

Acetalisierung kann, in Abwandlung der gegebenen Versuchsvorschrift auch mit Orthoameisensäuretrimethylester/Ammoniumchlorid nach bewährtem Verfahren ⁴¹⁾ durchgeführt werden.



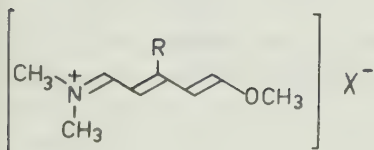
2.1.4 3-substituierte 5-Methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-Salze

Die 3-substituierten Iminium-salze 24a-c werden nach Nolte ¹⁸⁾ durch Addition der folgenden Vilsmeier-Komplexe an 1-Methoxy-1-buten-3-in erhalten:

N,N-Dimethylformamid und Phosgen

N,N-Dimethylformamid, Triphenylphosphin und Brom

N,N-Dimethylformamid, Triphenylphosphin und Iod



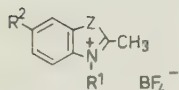
24 a: R = Cl; X = ClO₄

24 b: R = Br; X = ClO₄

24 c: R = J; X = J

2.2 Heterocyclische N-Alkyl-immonium-tetrafluoroborate

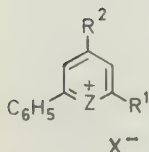
Die heterocyclischen N-Ethyl- und N-Methylimmonium-tetrafluoroborate 10b-e werden nach Reichardt ²⁹⁾ und Mormann ^{13,42)} durch Alkylierung der heterocyclischen Basen mit Triethyl- bzw. Trimethyloxonium-tetrafluoroborat 43) 10a und 10f durch Neutralisation der entsprechend substituierten Fischer-Base mit Tetrafluoroborsäure hergestellt.



<u>10</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
Z	C(CH ₃) ₂	Se	S	HC=CH	HC=CH	C(CH ₃) ₂
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
R ²	H	H	H	H	H	Cl

2.3 Pyrylium- und Thiapyrylium-Salze

Die für die Synthese der Oxonol- und Thiaoxonol-Farbstoffe benötigten Pyrylium- und Thiapyrylium-Salze 25-28 werden auf bekannten Wegen synthetisiert ⁴⁵⁻⁴⁸⁾.



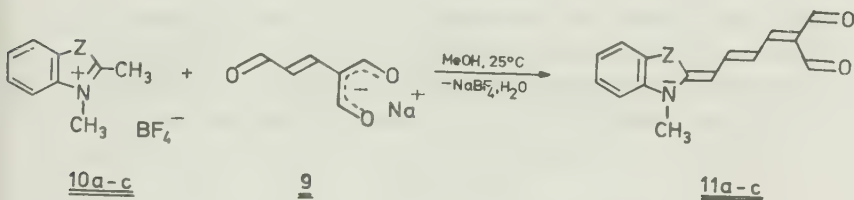
	Z	R ¹	R ²	X	Lit.
<u>25</u>	O	CH ₃	C ₆ H ₅	BF ₄	45
<u>26</u>	O	C ₆ H ₅	CH ₃	ClO ₄	45,46
<u>27</u>	O	C ₆ H ₅	CH ₃	BF ₄	47
<u>28</u>	S	C ₆ H ₅	CH	ClO ₄	48

3. Synthese und Eigenschaften von Zwischenprodukten

3.1 Darstellung und Eigenschaften von ϵ -Formyl-hexamethinmerocyaninen

3.1.1 Synthese der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine

Setzt man in methanolischer Lösung das Natriumsalz 9 mit den heterocyclischen Immoniums Salzen 10a-lOc im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man die ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine 11a-c in Reinausbeuten von 3 bis 42 %. Als Verunreinigungen enthält das Reaktionsprodukt vor allem die γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12, sowie die durch mehrfache Kondensation entstandenen dinuclearen Farbstoffe 13 und 14.



Bedingt durch die Ladungsverteilung im Anion von 9 (vergl. Abschnitt 2.1.2) sollte die Formylgruppe, die weniger an der Delokalisierung der negativen Ladung beteiligt ist, reaktiver sein als die beiden äquivalenten Formylgruppen des Trimethinoxonolteils. Dieser sicherlich nicht sehr große Reaktivitätsunterschied könnte präparativ ausgenutzt werden. Tatsächlich entstehen bei niedrigen Reaktions-temperaturen bevorzugt die Farbstoffe 11a-c. Die Mehrfachkondensation von 9 mit 10 kann durch einen Überschuß an Natriumsalz 9 wirksam unterdrückt werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt die Bildung von 12. Die Reinigung der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine 11a-c erfolgt durch mehrmalige Heißeextraktion oder Umkristallisation.

3.1.2 Struktur und Eigenschaften der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine (11)

Die ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine 11a-c sind hochschmelzende, dunkelblaugraue bis silbergraue Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz. Sie lösen sich in Methanol mit rotvioletter Farbe. Versuche, die Farbstoffe 11a-c mit weiterem Quartärsalz 10a-c zu di- oder trinuclearen Farbstoffen mit gleichen oder zwei verschiedenen heterocyclischen Endgruppen umzusetzen, führten ausschließlich zu untrennbaren Farbstoffgemischen. Trotz sorgfältiger Trennversuche gelang es wegen der großen Instabilität der Produkte nicht, diese di- oder trinuclearen Cyanine rein zu isolieren.

Die Konstitution der Farbstoffe 11 ist durch Elementaranalyse, UV/VIS-, IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren gesichert. Die Konstitutionsermittlung soll am Beispiel des 1,3,3-Trimethyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)indolenins 11a näher ausgeführt werden.

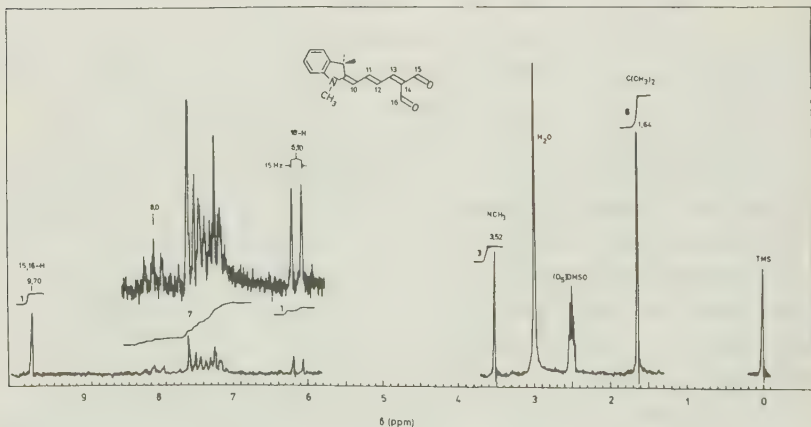
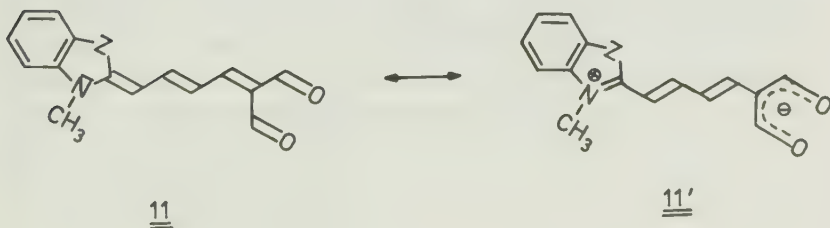


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 11a, aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard.

Für die beiden Aldehydprotonen von 11a erwartet man im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets. Eine Kondensation von 10a mit einer der beiden anderen Formylgruppe von 9 ergäbe den stellungsisomeren Farbstoff 12a, dessen Aldehyd-Wasserstoffatome zu einem Singulett und einem Dublett Anlaß geben sollten. Die magnetische Äquivalenz der als scharfes Singulett erscheinenden Aldehydprotonen (Abb. 3) 15-H und 16-H beweist, unter Berücksichtigung der mesomeren Grenzstruktur 11', die angenommene Konstitution 11.

Das komplizierte Aufspaltungsmuster der untereinander koppelnden Methinprotonen 10-H bis 13-H wird teilweise von dem Aromatenmultipllett überlagert, so daß dessen genaue Analyse äußerst schwierig ist. Das Dublett bei 6.10 ppm kann jedoch in Analogie zu den Tetramethin-merocyaninen ¹³⁾ dem Proton 10-H zugeordnet werden. Für die Methylgruppen der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und NCH_3 -Gruppen findet man zwei Singulets bei 1.64 und 3.52 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1.

Im IR-Spektrum sind die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbanden der Farbstoffe 11a-c stark zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Die sich daraus ableitende erniedrigte $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungsordnung ist ein weiteres Indiz für die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 11' am Grundzustand der Merocyanine (vgl. Abschnitt 2.1.1). Die Wellenzahlen der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen sind in Tabelle 1 mit aufgeführt.



3.1.2.1 UV/VIS-Spektren der ϵ -Formyl-hexamethin-merocyanin 11

Die ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine sollten wie die um zwei Methingruppe kürzeren γ -Formyl-tetramethinmerocyanine ¹³⁾ als vinyloge Säureamide solvatochrom sein. Die UV/VIS-Spektren der Farbstoffe 11a-c wurden daher in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen E_T -Werten aufgenommen. Die Farbstoffe zeigen wie erwartet beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel (d. h. mit steigendem E_T -Wert) eine Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen (negative Solvatochromie).

Die negative Solvatochromie eines Farbstoffs sollte immer dann besonders ausgeprägt sein, wenn das Dipolmoment im Elektronengrundzustand groß und eine starke Verminderung des Dipolmoments mit der Anregung verbunden ist ^{14,49,50}, da beim Wechsel von einem weniger gut solvatisierenden unpolaren Lösungsmittel zu einem polaren Lösungsmittel der Grundzustand einer dipolaren Verbindung durch Solvation bevorzugt stabilisiert wird. Hierdurch wird die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität größer. Der daraus resultierende größere Energiebedarf für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung entspricht nach $E = h \cdot c / \lambda$ einer kleineren Absorptionswellenlänge.

Die gefundene negative Solvatochromie der Merocyanine 11 ist somit eine weitere Stütze für die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 11' am Grundzustand. Die Absorptionsdaten von 11 in Methanol und Chloroform sind mit denen von 12 in Tabelle 1 zusammengestellt.

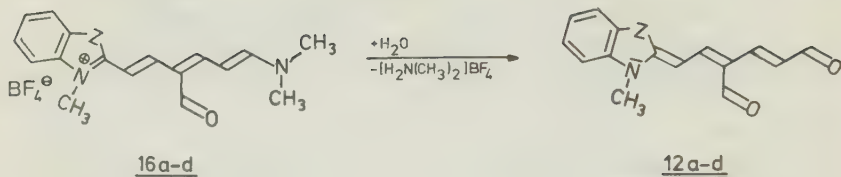
Tab. 1 Längstwellige Absorptionsmaxima der Hexamethinmerocyanine 11 und 12, aufgenommen in Methanol und Chloroform, sowie die Wellenzahlen der C=O-Valenzschwingung (KBr).

Z	Verbindung <u>11</u>			Verbindung <u>12</u>		
	UV/VIS		IR KBr [cm ⁻¹]	UV/VIS		IR KBr [cm ⁻¹]
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ [nm]		$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ [nm]	
C(CH ₃) ₂	556	578	1593	481	476	1670
Se	563	589	1585	499	498	1675
S	556	584	1590	497	496	1670
CH=CH	-	-	-	538	554	1625

3.2 Darstellung und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine

3.2.1 Synthese der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12

Bei der Umsetzung des α -Formylglutaconaldehyd-Natriumsalzes 9 mit den Quartärsalzen 10 zu den ϵ -Formyl-hexamethinmerocyaninen 11 (Abschnitt 3.1) unter milden Bedingungen fallen die γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12 als Nebenprodukte an. Verschärft man die Versuchsbedingungen, so entstehen bei dieser Reaktion die beiden Formylmerocyanine 11 und 12 zu etwa gleichen Teilen. Eine Trennung der chemisch sehr ähnlichen, stellungsisomeren Farbstoffe 11 und 12 ist äußerst schwierig. Eleganter und vor allem isomerenfrei erhält man 12 durch Hydrolyse der in Kapitel 3.4 beschriebenen γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16.



Dazu wird eine Suspension der Farbsalze 16a-d in Wasser mit Diethylether perforiert. Die aus der Extraktionsflüssigkeit nahezu analysenrein ausfallenden Farbstoffe 12a-d werden zur weiteren Reinigung mit Diethylether heißextrahiert oder aus Acetonitril umkristallisiert.

3.2.2 Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12

Die Merocyanine 12a-d sind violettrote, rote oder grüne, metallisch glänzende, hochschmelzende, kristalline Verbindungen. Die Schmelzpunkte liegen in der Regel etwas niedriger als die der isomeren Merocyanine 11.

Elementaranalyse, UV/VIS-, IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren stützen die für 12 angenommene Struktur, was am Beispiel des 3-Methyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)benzoselenazolins 12b näher ausgeführt werden soll.

Das in Abb. 4 wiedergegebene ^1H -NMR-Spektrum unterscheidet sich grundlegend von dem des isomeren ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanins 11b. So findet man für die beiden Formylgruppen zwei zu Dubletts aufgespaltene Signale bei 9.51 ppm für 16-H und 9.52 ppm für 15-H. Das Auftreten zweier verschiedener Aldehydsignale, von denen 15-H durch eine vicinale Kopplung ($J_{14,15}=8\text{ Hz}$) aufgespalten ist, ist nur mit Struktur 12b, aber nicht mit 11b vereinbar. Das Proton 14-H erscheint bei 6.87 ppm als Dublett von Dubletts ($J_{14,15}=8\text{ Hz}$, $J_{13,14}=16\text{ Hz}$). Das Signal des Wasserstoffatoms

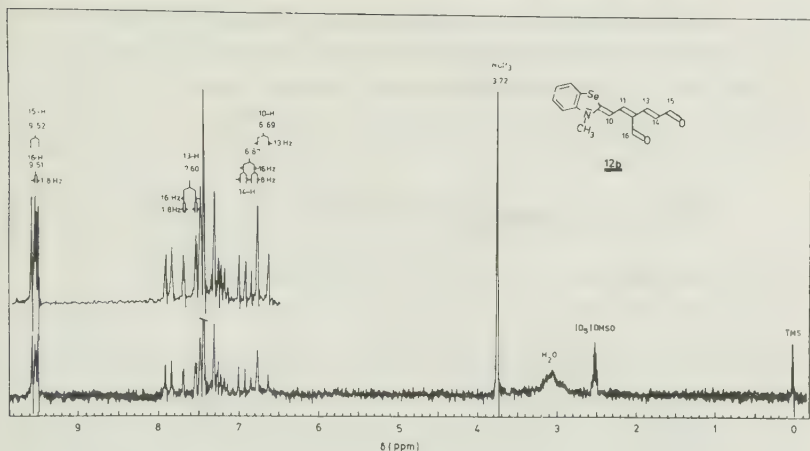


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 12b, aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard.

13-H wird durch 14-H und durch die allylische Kopplung mit 16-H zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstante $J_{13,16}$ beträgt 1.8 Hz, woraus auf eine, als Voraussetzung für eine allylische Kopplung geltende, w-förmige Anordnung von 13-H und 16-H geschlossen werden kann. Das Signal des Protons 11-H fällt unter das Aromatenmultipllett. Die NCH_3 -Gruppe erscheint als Singulett bei 3.72 ppm.

Im IR-Spektrum von 12 findet man die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbanden zwischen 1625 und 1675 cm^{-1} und damit im Vergleich mit den isomeren Verbindungen 11 bei höheren Wellenzahlen.

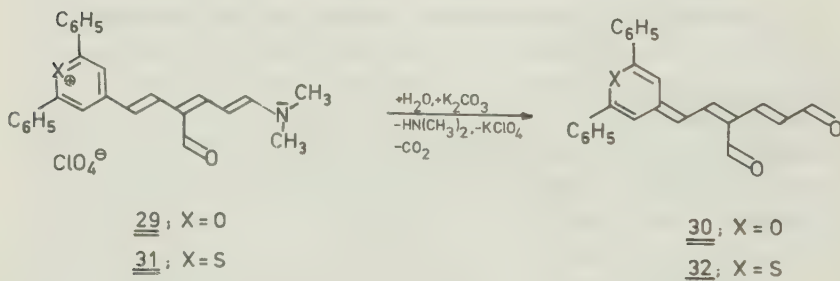
Die längstwelligen Absorptionsbanden der γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12 sind im Vergleich zu denen der ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine 11 um 25 bis 41 nm hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 1). Auffallend ist auch ihr im Verhältnis zu 11 geringerer Solvatochromieumfang.

Dies deutet auf eine wesentlich geringere Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur am Elektronengrundzustand hin (vgl. hierzu auch Abschnitt 3.1.2.1) - ein Befund, der mit der in den IR-Spektren gefundenen Lage der C=O-Valenzschwingungsbande in Einklang steht.

3.3 γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole

3.3.1 Synthese der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole

Als mögliche Ausgangsverbindungen und Zwischenprodukte bei der Synthese substituierter Penta- und Heptamethinoxonole und -thiaoxonole sind das γ -Formyl-hexamethinoxonol 30 und das Thiaoxonol 32 von besonderem Interesse. Die bislang unbekannten Verbindungen 30 und 32 werden durch alkalische Hydrolyse der Salze 29 und 31, die in Abschnitt 3.5 beschrieben werden, hergestellt.



3.3.2 Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole 30 bzw. 32

Die Farbstoffe 30 und 32 sind violettbraune bzw. violette, hochschmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindungen. Sie lösen sich in Acetonitril mit rotvioletter Farbe. Versuche, 30 und 32 durch Umsetzung

mit Pyryliumsalzen zu den entsprechend substituierten Penta- oder Heptamethinoxonolen bzw. -thiaoxonolen umzusetzen, mißlingen. Wahrscheinlich sind diese Farbstoffe mit unverbrückten langen Methinketten zu instabil. So gelingt z. B. die Synthese von δ -halogensubstituierten Heptamethinoxonolen erst dann, wenn die Methinkette in einen Carbocyclus eingebaut wird ⁵¹⁾. Die Konstitutionsermittlung erfolgte anhand von Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR-, UV/VIS- und Massenspektren.

Durch die ¹H-NMR-Spektren wird die Konstitution der Farbstoffe 30 und 32 eindeutig bewiesen. Dies soll am Beispiel des ¹H-NMR-Spektrums von 32 näher ausgeführt werden. Die einzelnen Methinprotonen erhalten aus Vergleichsgründen die Nummern der ihnen in den Farbstoffen 12 entsprechenden Atome. Die beiden Aldehydgruppen von 32 ergeben zwei verschiedene Signale. Das Dublett bei 9.64 ppm ($J_{13,14}=1.9$ Hz) wird dem Proton 16-H, das Dublett bei 9.56 ppm auf Grund seiner Kopplungskonstanten ($J_{14,15}=8$ Hz) dem Proton 15-H zugeordnet. Das Wasserstoffatom 14-H wird durch Kopplung mit 13-H und 15-H zu einem Dublett von Dubletts bei 7.03 ppm aufgespalten. Das Signal des Protons 13-H fällt unter das Aromatenmultiplett bei 7.4-8.1 ppm. Die zu Dubletts aufgespaltenen Signale der Protonen 10-H und 11-H liegen bei 6.94 und 8.26 ppm. Die Kopplungskonstanten $J_{10,11}=13.7$ und $J_{13,14}=16$ Hz stützen die für 32 angenommene all-trans-Konfiguration der Methinkette.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Farbstoffe 30 und 32 mit denen der Merocyanine 12 zeigt, daß die Pyrylo- und Thiapyrylo-Endgruppe offenbar in einem geringeren Maß Elektronen an das Polymethinsystem abgeben als die N-heterocyclischen Endgruppen der Farbstoffe 12. Hieraus resultiert in der Regel eine, durch die geringere Elektronendichte bedingte, relative Tieffeldverschiebung der Resonanzlagen vergleichbarer Methin- und Aldehydprotonen von 30 und 32 (vgl. Tabelle 2).

Tab. 2: ^1H -NMR-chemische Verschiebung der Methin- und Aldehydprotonen der γ -Formyl-hexamethin-merocyanine $\underline{\underline{12a-d}}$ und der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole $\underline{\underline{30}}$ und $\underline{\underline{32}}$ (in ppm, bezogen auf TMS als inneren Standard) und deren Kopplungskonstanten (J in Hz); Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid

Verb.	10-H (d)	11-H (d)	13-H (dd)	14-H (dd)	15-H (d)	16-H (d)	$J_{10,11}$	$J_{13,14}$	$J_{14,15}$	$J_{13,16}$
$\underline{\underline{12a}}$	6.26	7.91	7.79	-- ^{a)}	9.58	9.53	14.0	13.0	8.0	2.0
$\underline{\underline{12b}}$	6.69	-- ^{a)}	7.60	6.87	9.52	9.51	13.0	16.0	8.0	1.8
$\underline{\underline{12c}}$	6.53	-- ^{a)}	-- ^{a)}	6.83	9.50	9.43	14.0	15.0	8.0	1.8
$\underline{\underline{12d}}$	6.61	-- ^{a)}	-- ^{a)}	6.80	9.50	9.53	14.0	15.0	8.0	1.8
$\underline{\underline{30}}$	6.61	-- ^{a)}	-- ^{a)}	7.66	9.56	9.60	14.0	16.0	8.0	--
$\underline{\underline{32}}$	6.94	8.26	-- ^{a)}	7.08	9.56	9.64	13.7	16.0	8.0	1.9

a) Das Signal liegt innerhalb des Aromatenmultipliketts.

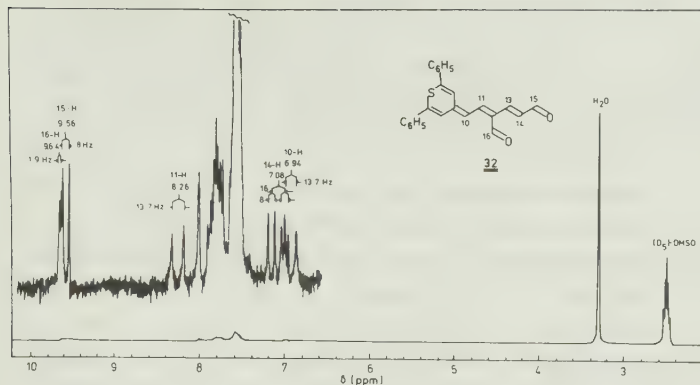
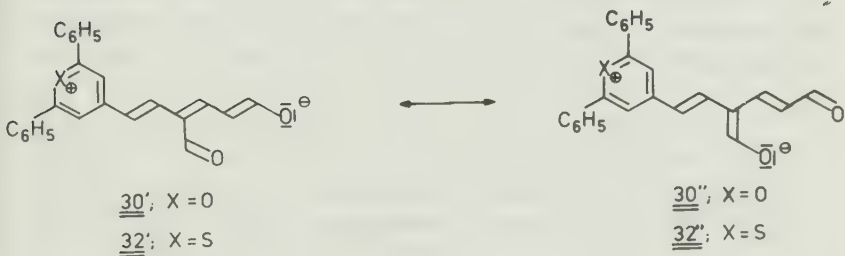


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von 32 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

In den IR-Spektren von 30 und 32 findet man zusammengesetzte, zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschobene Carbonylbanden. Die sich daraus ableitende stark erniedrigte Doppelbindungsordnung läßt sich mit einer Beteiligung der folgenden mesomeren dipolaren Grenzstrukturen für 30 und 32 am Grundzustand deuten:

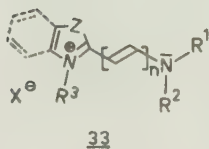


Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Ringvalenzschwingungen 2,4,6-trisubstituierter Pyryliumsalze im Bereich um 1645 cm^{-1} liegen, weshalb ein Zusammenfallen der C=O- und C=C-Valenzschwingungsbanden bei den Farbstoffen 30 und 32 nicht ausgeschlossen werden kann und eine exakte Zuordnung problematisch ist.

Die UV/VIS-Spektren wurden auf Grund der schlechten Lösungseigenschaften der Farbstoffe 30 und 32 in Acetonitril aufgenommen. Durch den Austausch des Sauerstoffs im Pyranring von 30 gegen Schwefel sollte man wie bei den γ -Nitro- und γ -Formyloxonolen ¹⁵⁾ eine bathochrome Verschiebung der π - π^* -Absorptionsbande von 25-30 nm erwarten. Überraschenderweise liegt das Maximum der sehr breiten Absorptionsbanden für beide Farbstoffe bei 517 nm. Die unerwartete Übereinstimmung der Absorptionsmaxima mag rein zufällig sein und sich aus der breiten Absorptionsbande als Einhüllende der Banden verschiedener Konformations- und/oder Konfigurationsisomere erklären lassen.

3.4 Darstellung und Eigenschaften der γ -Formylhexamethinhemicyanine

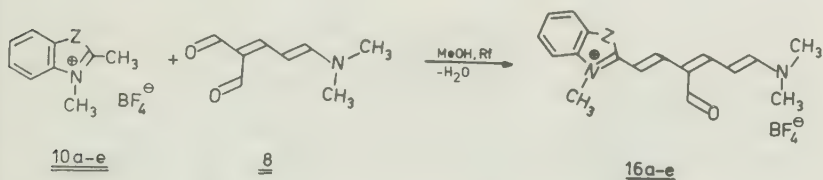
Hemicyanine der allgemeinen Struktur 33 besitzen große Bedeutung als Vorprodukte bei der Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Cyaninfarbstoffen ⁵²⁻⁵⁴⁾. Die bisher unbekannten γ -formylsubstituierten Hexamethinhemicyanine 16 sind ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese der Farbstoffe 15 und 17 nach Schema 2, sowie 12 (siehe Abschnitt 3.2.1).



n = 1, 2, 3, ...
R¹ = H, Alk, Acyl
R² = Alk, Aryl, Pyridyl
R³ = Alk
Z = C(CH₃)₂, S, Se, O, CH=CH

3.4.1 Synthese der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16

Durch Ankondensation der entsprechenden heterocyclischen Endgruppen 10a-e an 5-Dimethylamino-pentadien-2,4-al (8) in refluxierendem wasserfreiem Methanol lassen sich bei genauem Einhalten der Versuchsbedingungen die Verbindungen 16a-e leicht darstellen. Die Reinigung der dünn-schicht-chromatographisch nahezu rein anfallenden Farbstoffe 16 muß, bedingt durch ihre Hydrolyseempfindlichkeit, mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.



3.4.2 Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16

Die Hemicyanine 16a-e sind kristalline, schwer lösliche Verbindungen mit Schmelzpunkten zwischen 168 °C und 220 °C. Ihre Lösungen in Methanol sind purpur bis blauviolett gefärbt. Sie besitzen mit der Formylgruppe und der Dimethyliminiumgruppe zwei reaktive Zentren, die mit einem weiteren Molekül Quartärsalz 10 reagieren können, wodurch entweder die Farbstoffe 17 oder 13 entstehen. Ein Reaktivitätsvergleich zwischen den beiden Gruppen gegenüber den Immoniumsalzen 10 in Acetanhydrid zeigt, daß bei 140 °C die Kondensation an der Formylgruppe stattfindet, was zu den Farbstoffen 17 führt. Durch diese Reaktion sollte es auch möglich sein, 17 mit zwei verschiedenen heterocyclischen Endgruppen darzustellen. Die Hydrolyse von 16 zu den γ -Formyl-hexamethinmerocyaninen 12 ist in Abschnitt 3.2.1 im einzelnen beschrieben.

Die Konstitution von 16 wird durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR- und UV/VIS-spektroskopische Daten gesichert. Der Konstitutionsbeweis kann mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig geführt werden, was am Beispiel des in Abb. 6 wiedergegebenen Spektrums von 16e gezeigt werden soll. Die Aufnahme erfolgte bedingt durch die schlechte Löslichkeit von 16e im Puls-Fourier-Transform-Verfahren.

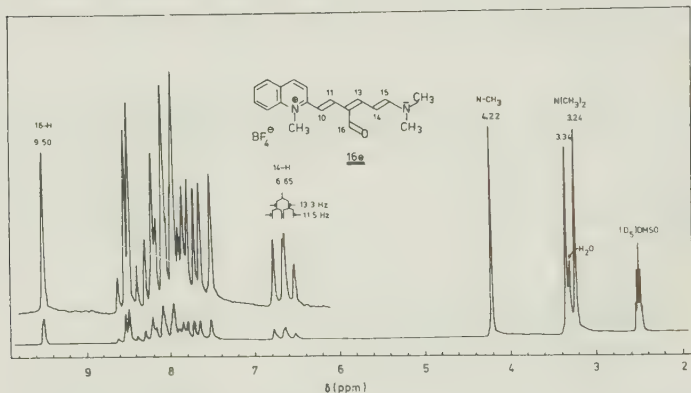
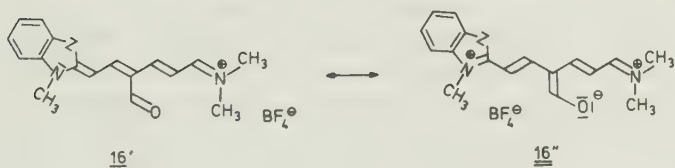


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von 16e in $[\text{D}_5]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen, PFT-Spektrum.

Die Singulets bei 9.50 und 4.22 ppm werden dem Aldehydproton 16-H bzw. der N-Methylgruppe des Chinolinrings zugeordnet. Für die CH_3 -Protonen der Dimethylaminogruppe findet man zwei getrennte Singulets bei 3.34 und 3.24 ppm. Dies deutet auf eine Rotationsbarriere um die C^{15} -N-Bindung hin, was mit einem partiellen Doppelbindungscharakter, bedingt durch den Bindungsausgleich zwischen den terminalen Stickstoffatomen des Polymethinsystems, erklärt werden kann. Durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit befinden sich die N-Methylgruppen in verschiedener chemischer Umgebung

und erscheinen als zwei getrennte Singulets. Dieser Befund steht auch mit einer Beteiligung der mesomeren Grenzform 16' in Einklang. Das Wasserstoffatom 14-H wird durch die Kopplung mit den Protonen 13-H und 15-H zu



einem Dublett von Dubletts ($J_{13,14}=13.3$ Hz; $J_{14,15}=11.5$ Hz) bei 6.65 ppm aufgespalten. Die Signale der übrigen Methinwasserstoffatome fallen unter das komplexe Aromatenmultiplett bei 7.5-8.6 ppm⁵⁵⁾.

Durch die im IR-Spektrum gefundene Verschiebung der Carboxylbanden zu Wellenzahlen unterhalb 1600 cm^{-1} wird eine Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 16'' am Grundzustand bestätigt.

Da sich das Dipolmoment grundsätzlich nur für neutrale Moleküle angeben läßt, ist der Anteil einer dipolaren Grenzform am Elektronengrundzustand der Farbstoffe 16 durch eine Dipolmomentsbestimmung nicht zu ermitteln.

Nach Brooker⁵⁶⁾ ist die Basizität einer heterocyclischen Endgruppe durch ihre Fähigkeit gekennzeichnet, Elektronen an das Polymethingerüst abzugeben. Diese Eigenschaft sollte sich auf die Elektronendichte entlang der Methinkette und damit auch auf die Lage der chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 16 auswirken. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Farbstoffe 16 konnten keine ^{13}C -NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. In Tab. 3 sind die Farbstoffe 16a-e, nach steigender Basizität der heterocyclischen, stickstoffhaltigen Endgruppen geordnet, aufgeführt.

Anhand der Absorptionsdaten der N-Methylgruppen, des Methinprotons 14-H und des Aldehydprotons 16-H läßt sich eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Basizität der Endgruppen nachweisen. Mit steigender Fähigkeit der Endgruppen Elektronen abzugeben, wird die Elektronendichte an den heterocyclischen Stickstoffatomen herabgesetzt. Die dadurch bedingte Entschirmung der N-Methylgruppe (bzw. N-Ethylgruppe in 16d) führt zu der beobachteten Tieffeldverschiebung der NCH_3 -Signale der heterocyclischen Endgruppen. Der Unterschied von $\Delta\delta = 0.7$ ppm beim Übergang von 16b nach 16d ist beachtlich. Für die anderen in der Tabelle angegebenen Protonensorten findet man ein inverses Verhalten.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der heterocyclischen N-Methylgruppen der Farbstoffe 16b-d mit der des Hemicyanins 16a müssen unterschiedliche Anisotropieeffekte der Endgruppen berücksichtigt werden.

Bemerkenswert ist, daß sich sogar der geringe Basizitätsunterschied zwischen der N-Ethyl- und der N-Methylchinolindergruppe 10d und 10e im ^1H -NMR-Spektrum nachweisen läßt. Die in Tabelle 3 mit aufgeführten Farbstoffe 29, 31 und 35 werden in Kapitel 3.5 beschrieben.

Tab. 3: ^1H -NMR chemische Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ von 16, 29, 31 und 35 in Abhängigkeit von der heterocyclischen Endgruppe, δ in ppm, auf die TMS-Skala bezogen; Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid.

Verb.- Nr.	N-CH ₃ δ	N(CH ₃) ₂		CHO	14-H δ
		δ	δ		
<u>16a</u>	3.68	3.36	3.50	3.43	9.77 --a)
<u>16b</u>	3.95	3.29	3.42	3.36	9.66 6.94
<u>16c</u>	3.49	3.25	3.41	3.33	9.61 6.84
<u>16e</u>	4.22	3.24	3.34	3.29	9.50 6.65
<u>16d</u>	4.74	3.23	3.34	3.29	9.48 6.62
<u>35</u>	(CH ₂ CH ₃) --b)	3.29	3.43	3.39	9.58 --a)
<u>29c</u>	--b)	3.38 ^{c)}	3.50 ^{c)}	3.44 ^{c)}	9.71 ^{c)} --a)
<u>31</u>	--b)	3.32	3.44	3.38	9.46 --a)
	--	3.42	3.54	3.48	9.79 --a)

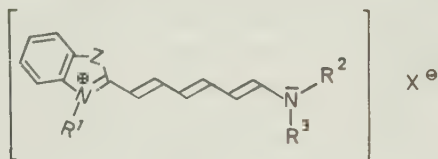
a) Das Signal wird ganz oder teilweise vom Aromatenmultiplett überlagert.

b) Der Farbstoff besitzt keine NCH₃-Gruppe

c) Der Farbstoff liegt als Isomergemisch im Verhältnis 1:1 vor, siehe Abschnitt 7.2

3.4.2.1 UV/VIS-Spektren der γ -Formyl-hexamethin-hemicyanine 16

Die Hexamethinhemicyanine 16 sind nach der Anzahl der Methin-C-Atome zwischen den terminalen Stickstoffatomen als Heptamethine zu betrachten ^{*)}. Damit weist das π -Elektronensystem der Hexamethinhemicyanine 16 dieselbe Ausdehnung wie das der Pentamethincyanine mit heterocyclischen Endgruppen auf. Eine Formylgruppe am zentralen "mesoständigen" C-Atom des Cyaninchromophors von 16 sollte daher wie bei den γ -Formylpentamethincyaninen zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligigen Absorptionsbande von 16 im Vergleich zum unsubstituierten Farbstoff 34 führen. Die einzigen vergleichbaren Hemicyanine sind



34

von Brooker ⁵⁷⁾, Ogata ⁵⁸⁾ und White ⁵⁹⁾ ($Z = S, Se$; $R^1 = Me, Et$; $R^2 R^3 = Me$ bzw. $R^2 R^3 = C_5H_{10}, C_4H_8O$) dargestellt worden. Ihre Absorptionsdaten sind, soweit in der Literatur angegeben, in Tab. 4 mit dem jeweiligen Substituentenmuster mitaufgeführt.

^{*)} Der Bezeichnung der Polymethincyaninfarbstoffe wird üblicherweise die Anzahl der Methingruppen zwischen den heterocyclischen Endgruppen zugrundegelegt. Dies ist strenggenommen unkorrekt, da sich ihre Eigenschaften theoretisch, z. B. nach dem Kuhn'schen Elektronengasmodell ²⁶⁻²⁸⁾, nur dann richtig voraussagen lassen, wenn alle Methingruppen zwischen den terminalen Heteroatomen, also auch diejenigen die Bestandteil des heterocyclischen Rings sind, berücksichtigt werden.

Tab. 4: Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16 und der unsubstituierten Farbstoffe 34 in Methanol und Chloroform, in nm.

Verb.	Z.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	Verb.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	R ¹	R ²	R ³
<u>16a</u>	C(CH ₃) ₂	537	550	-13	--	--	--	--	--
<u>16b</u>	Se	548	565	-17	<u>34b</u>	630 ⁶⁰⁾	CH ₃	CH ₃	--
<u>16c</u>	S	542	559	-17	<u>34c</u>	584 ⁵⁷⁾	Et	-C ₅ H ₁₀ ⁻	--
<u>16e</u>	CH=CH	553	579	-26	--	--	--	--	--
<u>16d</u>	CH=CH	556	576	-20	--	--	--	--	--

Die für 16b und 16c gefundene substituentenbedingte Verschiebung des Absorptionsmaximums (vgl. Tab. 4) läßt sich mit Hilfe des eindimensionalen Elektronengasmodells organischer Farbstoffe von H. Kuhn ²⁶⁻²⁸⁾ erklären (s. Abschnitt 4.1.2.1).

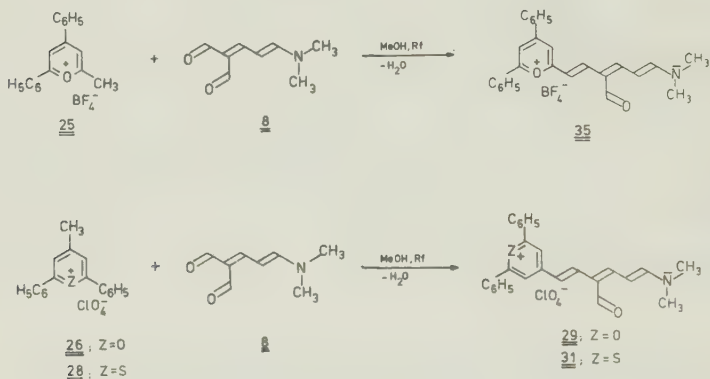
Beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel werden die längstwelligen Absorptionsbanden von 16 zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese negative Solvatochromie ist ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung der dipolaren Grenzstrukturen 16' und 16'' am elektronischen Grundzustand.

3.5 Darstellung und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethin-hemioxonole und -thioxonole

3.5.1 Synthese der γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thioxonole

Durch Kondensation von 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) mit den Pirylium- bzw. Thiapyryliumsalzen 25, 26 und 28 in siedendem, wasserfreien Methanol lassen sich die bisher unbekannten γ -Formyl-hexamethinhemioxonole 29

und 35, sowie das Thiaoxonol 31 in guten Ausbeuten (73-85 %) herstellen. Die Reinigung der Farbstoffe 29, 31 und 35 erfolgt durch Heißextraktion mittels wasserfreier Dichlormethan/Methanol-Gemische.



3.5.2 Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole

Die Farbstoffe 29, 31 und 35 bilden hochschmelzende, feine grüne Kristalle mit dem für Verbindungen mit ausgedehntem π -Elektronensystem charakteristischen Oberflächenglanz. Ihre Konstitution ist durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR- und UV/VIS-Spektren gesichert.

Das Auftreten eines Singulett für das Aldehydproton und eines Dubletts für die Dimethylaminogruppe in den ^1H -NMR-Spektren der Farbstoffe 29, 31 und 35 stützt die angenommene Konstitution (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Signale der Methinprotonen liegen unter oder so dicht an dem komplexen Aromatenmultipllett, daß eine zweifelsfreie Zuordnung nicht

möglich ist. Das von den Farbstoffen 29, 31 und 35 im Aromatenbereich am besten aufgelöste ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

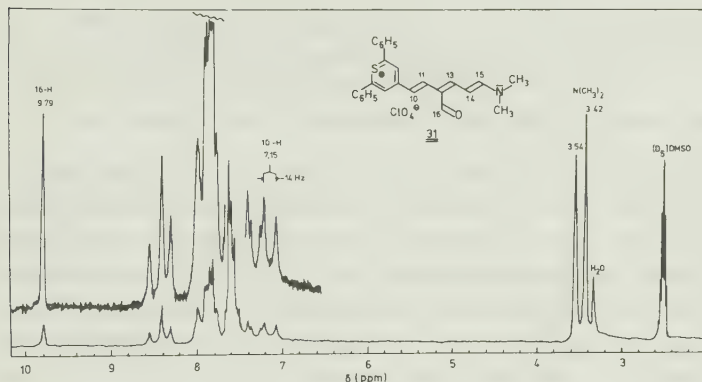


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 31 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

Für die in der Cyaninchemie verwendeten N-heterocyclischen Endgruppen ist aus einer Fülle von elektronenspektroskopischen Daten eine Basizitätsreihe abgeleitet worden ⁵⁶⁾. Es wäre nun für die Vorhersage der Absorptionseigenschaften von Meropolymethinfarbstoffen nötig, die Pirylo- und Thiapyryloendgruppen in diese Basizitätsreihe mit einzuordnen. Anhand der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der N-Methylgruppe von γ -Nitro-meropentamethinfarbstoffen ist dies von Schäfer ¹⁵⁾ bereits versucht worden. Dabei wurde die Basizität der Piryloendgruppen nur mit einer N-heterocyclischen, der [1-Methylchinolin-2-yl]-Endgruppe, verglichen.

Der Vergleich der ^1H -NMR-chemischen Absorptionsdaten der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und der CHO-Gruppe der γ -Formylhexamethinhemioxonole und -thiaoxonole 29, 31 und 35 mit denen der

γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16a-e sollte eine genauere Aussage über die Basizität der Porylo- und Thiapyrylo-Endgruppen in Relation zu den N-heterocyclischen Endgruppen ermöglichen, da der elektronische Einfluß der Porylo- und Thiapyrylogruppen hierbei mit dem von fünf verschiedenen stickstoffhaltigen Endgruppen verglichen werden kann. Ein Vergleich zeigt, daß der Thiapyrylorest in 31 in seiner Basizität mit der Indolenin- und der 2-Pyranrest in 35 mit der N-Ethyl-chinolin-Endgruppe vergleichbar ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Hemioxonols 31 in $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid weist eine auf ein Isomerengemisch hindeutende Verdopplung aller Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Bei einer Aufnahmetemperatur von 80°C wandelt sich ein Isomeres in das andere um. Das Isomerenverhältnis läßt sich zu 2:1 bestimmen. Da bei diesen Aufnahmebedingungen gleichzeitig eine merkliche Zersetzung eintritt, ist eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich. Die Hydrolyse des Farbstoffs 31 führt nur zu dem γ -Formyl-hexamethinoxonol 30, was als Beweis für das Vorliegen eines Konformations- oder Konfigurationsisomerengemisches und nicht etwa von Konstitutionsisomeren gelten kann.

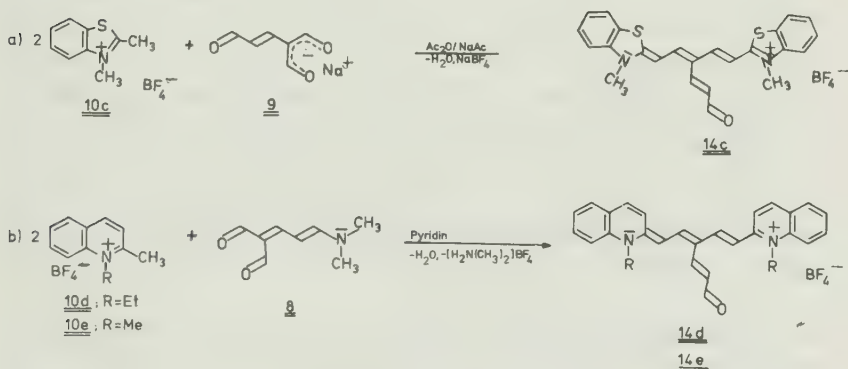
Die γ -Formyl-merohexamethine 29, 31, und 35 lösen sich in Methanol mit blauer Farbe. Stellt man den UV/VIS-Daten von 29, 31 und 35 diejenigen der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16a-e gegenüber, so findet man eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande um 61-110 nm beim Ersatz einer stickstoffhaltigen Endgruppe durch einen Pyran- oder Thiapyranring. Auch andere Literaturbeispiele zeigen, daß Farbstoffe mit Pyranringen als Endgruppe gegenüber solchen mit N-heterocyclischen Endgruppen längerwellig absorbieren (15, 51, 61). Beim Übergang von 35 zu 29, d. h. beim Ersatz des 2-Porylo- durch den 4-Porylorest, sollte man durch die Verlängerung des Konjugationssystems eine bathochrome Verschiebung erwarten. Die experimentellen Ergebnisse (35: $\lambda_{\text{max}} = 643.5 \text{ nm}$, 29: $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$) bestätigen diese

Erwartung jedoch nicht, sondern zeigen sogar eine hypsochrome Verschiebung von 30 nm. Dieser Befund steht jedoch in Einklang mit Ergebnissen von R. Wizinger⁶¹⁾ und B. Schäfer¹⁶⁾.

3.6 Darstellung und Eigenschaften der γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine

3.6.1 Synthese der γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine 14

Die bei der Synthese der [4.2.2]Nonamethincyanine 15 nach Schema 1 als mögliche Zwischenprodukte postulierten γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine 14 lassen sich aus den Ausgangsverbindungen 8 und 9 und den entsprechenden heterocyclischen Quartärsalzen 10 auf zwei verschiedenen Wegen darstellen.



Durch Umsatz des α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalzes 9 mit 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat 10c und Natriumacetat als Hilfsbase in Acetanhydrid bei 50° C und anschließender Reinigung des Rohproduktes durch Heißextraktion mit Dichlormethan erhält man in 7proz. Ausbeute 14c. Die Pentamethincyanine 14d, 14e werden durch einstündiges Erhitzen von 8 mit 10d bzw. 10e in Pyridin mit 35- bzw. 11.5proz. Ausbeute dargestellt und zur weiteren Reinigung heißextrahiert.

3.6.2 Struktur und Eigenschaften der γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine 14

Die Farbstoffe 14 sind grüne bis olivbraune, kristalline, unter Zersetzung hochschmelzende Verbindungen mit metallischem Oberflächenglanz. Die Sicherung ihrer Konstitution erfolgt anhand von Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR- und UV/VIS-Spektren, was am Beispiel von 14c näher ausgeführt werden soll.

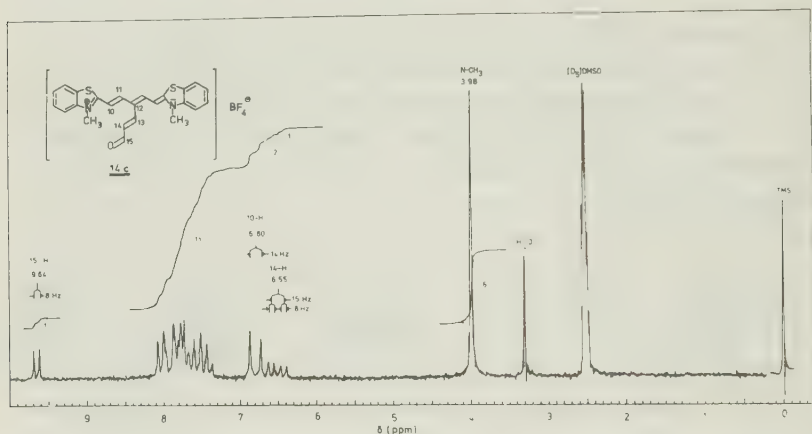
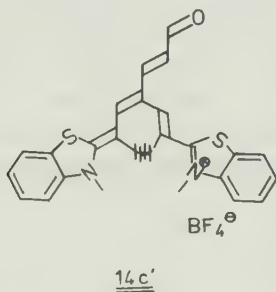


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 14c in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 8) von 14c tritt bei 3.98 ppm ein Signal auf, das den sechs Protonen der zwei N-Methylgruppen zuzuordnen ist. Das Signal des Aldehydprotons 15-H erscheint bei 9.64 ppm und wird durch Kopplung mit dem benachbarten Methinwasserstoff 14-H zu einem Dublett aufgespalten ($J_{14,15} = 8 \text{ Hz}$). Die chemische und magnetische Äquivalenz der N-Methylgruppen, sowie die Aufspaltung des Aldehydprotons beweisen die angenommene, zu C-12 spiegelsymmetrische Konstitution eindeutig. Bei der Verknüpfung des Quartärsalzes 10c mit zwei chemisch verschiedenen Formylgruppen des Natrium-

salzes 9 würde, man die unsymmetrisch substituierten γ -Formyl-heptamethincyanine 13c mit zwei in verschiedener chemischer Umgebung befindlichen N-Methylgruppen und einer Formylgruppe, die nur zu einem Singulett Anlaß geben sollte, erhalten (vgl. Abschnitt 3.8). Für die Äquivalenz der beiden Molekülhälften spricht weiterhin die Tatsache, daß für die α -Protonen 10-H nur ein Signal bei 6.80 ppm erscheint, welches durch Kopplung mit 11-H zu einem Dublett ($J_{10,11} = 14$ Hz) aufgespalten wird. Das Wasserstoffatom 11-H fällt unter das Aromatenmultipllett bei 7.3-8.2 ppm. Das Dublett von Dubletts bei 6.55 ppm ($J_{13,14} = 15$ Hz und $J_{15,14} = 8$ Hz) wird dem Methinproton 14-H zugeordnet.

Die Größe der Kopplungskonstanten von 14 bzw. 15 Hz spricht für die angenommene all-trans-Anordnung der Protonen entlang der Methinketten ⁶²⁾ in 14. Das mögliche Konformationsisomere 14c' mit ebenfalls trans zueinander angeordneten H-Atomen und einer Spiegelebene durch C-12 senkrecht zur Molekülebene läßt sich auf Grund der zu erwartenden großen sterischen Hinderung der α -Protonen ausschließen. Im Falle eines γ -Fluor-pentamethincyanins konnte die all-trans-Konfiguration der Pentamethinfarbstoffe in Lösung ebenfalls NMR-spektroskopisch gezeigt werden ⁶³⁾. Die all-trans-Konfiguration von längerkettigen Polymethinfarbstoffen im Kristallgitter ist bisher mehrfach mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden ^{30,64,65)}.

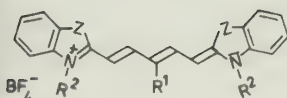


Für die Aldehydprotonen der Pentamethine 14d,e zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur jeweils ein leicht verbreitertes Singulett für 14d bei 9.70 ppm und für 14e bei 9.59 ppm. Obwohl das ^1H -NMR-Spektrum beider Farbstoffe für die Aldehydprotonen 15-H nur ein Singulett und keine Aufspaltung des 15-H durch 14-H zeigt, wird für die Cyanine 14d und 14e ebenfalls die Struktur eines γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanins angenommen. Die chemische und magnetische Äquivalenz der N-Ethyl- und insbesondere der als scharfes Singulett erscheinenden N-Methyl-gruppen von 14e, sowie die Lage der längstwelligigen π - π^* -Absorptionsbande sprechen für die Konstitution 14.

3.6.2.1 UV/VIS-Spektren der γ -(3-Acroleinyl)-pentamethincyanine 14

Das Kuhn'sche Elektronengasmodell organischer Farbstoffe²⁶⁻²⁸⁾ sagt für die γ -Substitution von Pentamethinfarbstoffen mit einem elektronenziehenden Substituenten R^1 eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligigen π - π^* -Absorptionsbande voraus. Dies wurde von Reichardt und Mitarbeitern für eine Reihe von γ -substituierten Pentamethincyaninen auch experimentell bestätigt^{13,25,42,66-68)}. Der elektronenziehende Einfluß einer Formylgruppe auf das π -Elektronensystem des Pentamethinfarbstoffs sollte durch Einschleiben einer Doppelbindung zwischen Formylgruppe und Polymethinkette zwar geschwächt werden aber in der gleichen Richtung liegen. Die Vorhersage einer geringeren hypsochromen Verschiebung der längstwelligigen Absorptionbande der γ -(3-Acroleinyl)-pentamethincyanine 17 als bei den vergleichbaren γ -Formylpentamethincyaninen 37¹³⁾ wird durch den experimentellen Befund bestätigt. Die entsprechenden Absorptionsdaten sind in Tabelle 5 einander gegenübergestellt (vgl. auch Abb. 9).

Tab. 5: UV/VIS-Absorptionsmaxima γ -substituierter Pentamethiniumtetrafluoroborate 14, 17, 36, 37, gemessen in Methanol.



Verb.- Nr.	R ¹	Z = S R ² = CH ₃	Z = CH=CH R ² = CH ₃	Z = CH=CH R ² = C ₂ H ₅
<u>36</u>	H	650 ¹³⁾	710	708 ⁶⁹⁾
<u>17</u>	CH=CH-CH=N(CH ₃) ₂	624	—	645
<u>14</u>	CH=CH-CHO	634	628	630
<u>37</u>	CHO	597	626 ¹³⁾	—

Die Farbstoffe 14 weisen ebenso wie die γ -Formyl-pentamethincyanine eine Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums auf. So wird beim Übergang von Dichlormethan zu Methanol als Lösungsmittel die längstwellige Absorptionsbande um 14 nm hypsochrom verschoben. Diese negative Solvatochromie deutet auf eine Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur am Grundzustand hin.

Das γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanin 14c läßt sich wie das entsprechende γ -Formylpentamethincyanin 37¹³⁾ durch starke Säuren, vermutlich an der Formylgruppe, protonieren. Dabei verschwindet die längstwellige Absorptionsbande und es bildet sich eine neue Bande bei 468 nm aus. Das UV/VIS-Spektrum des protonierten Farbstoffs 14c ist in Abb. 9 mit aufgenommen.

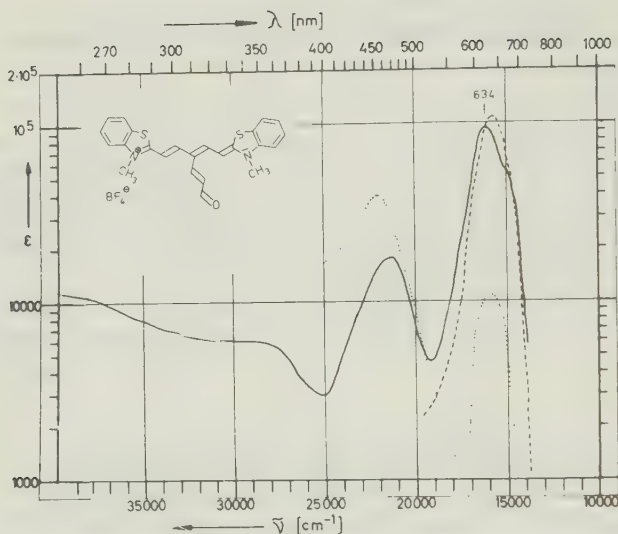
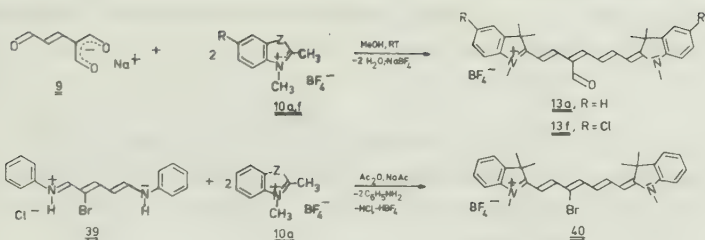


Abb. 9: UV/VIS-Spektrum von Farbstoff 14c, gemessen in Methanol (—), Dichlormethan (---) und Methanol/HBF₄ (.....).

3.7 Darstellung und Eigenschaften γ -substituierter Heptamethincyanine

3.7.1 Synthese der γ -substituierten Heptamethincyanine 13

Die Farbstoffe 13a und 13f lassen sich aus dem Natriumsalz 9 und den entsprechenden Quartärsalzen 10a,f im Molverhältnis 1:2 in Methanol bei Raumtemperatur darstellen. Eine dünn-schichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsverlaufs ergibt, daß zunächst das Merocyanin 11a gebildet wird. Dies reagiert mit einem weiteren Molekül Immoniumsalz 10a schließlich zum Farbstoff 13a. Bei Einsatz der anderen heterocyclischen Quartärsalze 10b-e erhält man Farbstoffgemische, vermutlich aus 13 und 14, die sich bisher nicht trennen ließen.



Der γ -bromsubstituierte Heptamethinfarbstoff 40 läßt sich aus dem Quartärsalz 10a und dem Hydrochlorid des 2-Brom-glutaconaldehyd-dianils 39 in Acetanhydrid mit Natriumacetat als Hilfsbase herstellen. Verbindung 39 ist, auf einem anderen Weg als von Baumgarten⁷⁴⁾ angegeben, aus 2-Brom-1,1,3,5,5-pentaethoxy-pentan⁷¹⁾ und Anilinhydrochlorid zugänglich.

Als Beispiele für γ -substituierte Heptamethinfarbstoffe sind die methylsubstituierten^{72,73)} und die aus Halogen-glutaconaldehyd-Derivaten⁷⁴⁾ zugänglichen γ -halogen-substituierten Heptamethincyanine⁷⁵⁾ in der Literatur beschrieben worden.

3.7.2 Struktur und Eigenschaften der γ -substituierten Heptamethincyanine

Die Farbstoffe 13a und 13f liegen in grünen, das Heptamethincyanin 40 in goldglänzenden, hochschmelzenden Kristallen vor. Die Farbstoffe 13a und 40 mit unsubstituierter Indolenin-Endgruppe sind in organischen Lösungsmitteln löslich, der Farbstoff 13f mit chloresubstituiertem Indoleninheterocyclus ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Farbstoffe, insbesondere 40,

zersetzen sich in Lösung vor allem bei Bestrahlung. Mit einem weiteren Molekül Quartärsalz 10a läßt sich der Farbstoff 13a in Acetanhydrid zu dem [4.2.2]Nonamethincyanin 15a umsetzen. Diese Reaktion ist in Abschnitt 4.3.1 im einzelnen beschrieben.

Die Struktur der γ -substituierten Farbstoffe 13a, f und 40 ist durch die Elementaranalyse, ^1H -NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren, sowie für 13a auch durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert.

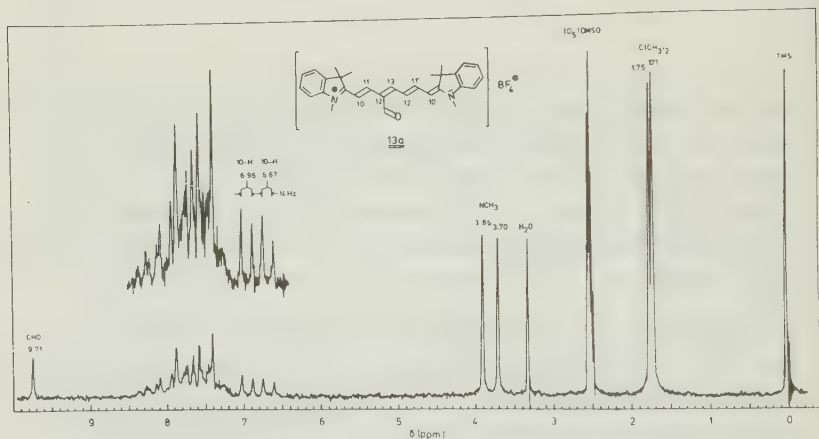
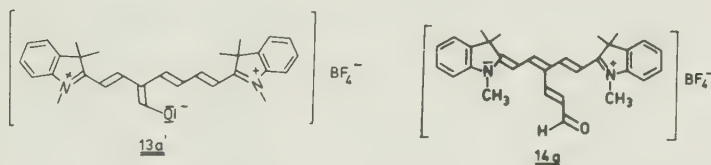


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von 13a in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, TMS als innerer Standard

Das in Abbildung 12 wiedergegebene ^1H -NMR-Spektrum von 13a zeigt ein Singulett bei 9.71 ppm für das Aldehydproton. Als weitere Stütze der Konstitution kann das Auftreten von zwei Singulettts bei 3.85 und 3.70 ppm für die N-Methylprotonen angesehen werden, die sich, bezogen auf den Formylsubstituenten, in verschiedener chemischer Umgebung befinden. Für die 3,3'-Methylgruppen der beiden Indolenin-Endgruppen findet man ebenfalls zwei Singulettts bei 1.71 und 1.75 ppm.

Unter der Voraussetzung, daß sich der Einfluß der γ -Formylgruppe auf die zu ihr nähere der beiden Endgruppen stärker auswirkt, werden dieser Endgruppe die zu tieferem Feld verschobenen Signale bei 3.85 ppm bzw. 1.75 ppm zugeordnet. Das Aromatenmultipllett bei 7.1-8.2 ppm überlagert die Signale der Methinprotonen 11-H, 13-H, 12'-H und 11'-H. Für die Protonen 10-H und 10'-H findet man zwei Dubletts bei 6.96 und 6.67 ppm. Das Signal bei 6.96 ppm wird dem Proton 10-H zugeordnet, auf das sich im Vergleich zu 10'-H sowohl der Elektronenzug als auch der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe stärker auswirken sollte. Die Kopplungskonstante von 14Hz spricht für eine trans-Konfiguration der Methinkette.

Im IR-Spektrum erscheint die Carbonylbande bei 1653 cm^{-1} . Die sehr zu niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande deutet daraufhin, daß die dipolare mesomere Grenzstruktur 13a' am Grundzustand beteiligt ist.



Zur Unterscheidung zwischen den beiden isomeren Farbstoffen 13a und 14a sollte sich besonders die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eignen. Das Cyanin 13a besteht aus 30 C-Atomen, von denen 28 verschieden sind. Das acroleinylsubstituierte Pentamethincyanin 14a besitzt ebenfalls 30 Kohlenstoffatome, für die jedoch aus Symmetriegründen nur 16 Signale zu erwarten sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 13) findet man 28 unterschiedliche Signale, was das Vorliegen des Farbstoffs 13a eindeutig beweist.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 8 (S. 67) aufgeführt. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand ihrer Lage und Intensität, sowie ihrer Multiplizitäten im off-resonance-Spektrum und durch die substituentenbedingte Änderung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebung (kurz ^{13}C -SCS) der Formylgruppe bei den Pentamethincyaninen, sowie durch Vergleich mit den vollständig zugeordneten Spektren der Penta- und Heptamethinfarbstoffe (30,70).

Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren der Farbstoffe 13f und 40, die zur Stützung der Signalzuordnung in NMR-Spektren von 13a synthetisiert wurden, scheiterte an deren Zersetzung während der Spektrenakkumulation.

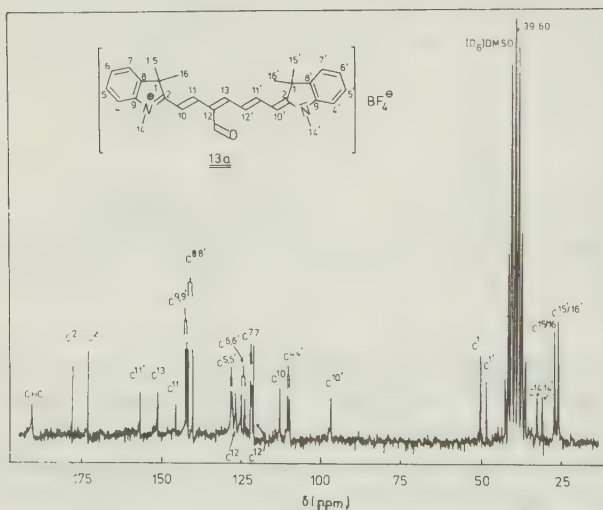


Abb. 11: ^{13}C -NMR-Spektrum von 13a in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 20 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

3.7.2.1 UV/VIS-Spektren der γ -substituierten Heptamethincyanine

Bei δ -substituierten Heptamethincyaninen wird durch elektronenziehende Substituenten die längstwellige Absorptionsbande erwartungsgemäß bathochrom verschoben (siehe Kapitel 5). Eine elektronenziehende Formylgruppe in γ -Position führt bei den Farbstoffen 13a und 13f jedoch zu einer hypsochromen Verschiebung von 53 bzw. 49 nm. Die Einführung eines γ -Brom-Substituenten bewirkt eine Verschiebung von 6 nm zu kürzeren Wellenlängen. Zur Klärung der Ursache der zunächst überraschenden Umkehr des Substituenteneinflusses sind die Elektronendichteverteilungen entlang der Methinkette eines Heptamethin-farbstoffes im Grund- und ersten Anregungszustand zu betrachten (Abb. 12).

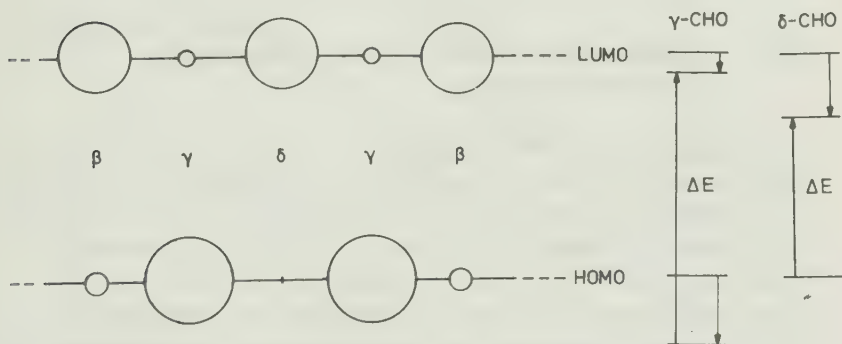


Abb. 12: Ausschnitt aus der π -Elektronendichteverteilung eines Heptamethin-farbstoffes im Grund- und ersten Anregungszustand, nach einfacher HMO-Näherung berechnet. Die Durchmesser der Kreise entsprechen den Koeffizienten der Linearkombinationen.

Wegen der im Grundzustand hohen π -Elektronendichte am γ -C-Atom der Heptamethincyanine wird durch die eingeführte elektronenziehende γ -Formylgruppe das Energieniveau des höchsten besetzten Orbitals stark abgesenkt. Das Energieniveau des Anregungszustands wird, bedingt durch die sehr niedrige π -Elektronendichte am γ -C-Atom, nur minimal erniedrigt. Der resultierenden größeren Energiedifferenz ΔE zwischen Grund- und Anregungszustand entspricht nach $E=h \cdot c/\lambda$ Licht kürzerer Wellenlänge. Eine δ -Formylgruppe verringert nach Abbildung 12 die Anregungsenergie, was zu einer langwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums führt.

Der bathochrome Substituenteneffekt der Chloratome in den heterocyclischen Endgruppen von 13f beträgt 4 nm relativ zu 13a und hat damit in etwa die gleiche Größenordnung wie der bei Pentamethincyanin-Farbstoffen mit substituierten Benzothiazol-Endgruppen gefundene ⁷⁶⁾.

4. Darstellung und Eigenschaften trinuclearer Polymethinfarbstoffe

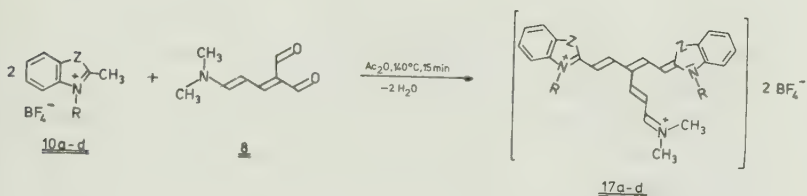
4.1 [3.2.2]Octamethincyanine

Die Darstellung der Farbstoffe 17 erfolgte auf Grund theoretischer und präparativer Erwägungen. So stellen sie zum einen offenkettige Analoga der [2.2.2]Heptamethincyanine 6 ^{13,42)} dar, und zum anderen sind sie eine mögliche Vorstufe zu den [4.2.2]Nonamethincyaninen 15 nach Schema 2. Außerdem sollten sich durch Hydrolyse der [3.2.2]Octamethinfarbstoffe 17 die acroleinylsubstituierten Pentamethincyanine 14 frei von den γ -Formylheptamethinfarbstoffen 13 herstellen lassen.

4.1.1 Synthese von [3.2.2]Octamethincyaninen 17

Bei kurzzeitigem Erhitzen der Quartärsalze 10 mit den Hemicyaninen 16 oder dem Vilsmeier-Produkt 8 in siedendem Acetanhydrid fallen aus der Reaktionslösung kristalline Verbindungen aus, denen auf Grund von Elementaranalyse und spektroskopischer Daten die Struktur 17 zukommt. Da unter den erforderlichen drastischen Bedingungen merklich Zersetzungsprodukte entstehen, ist es unbedingt notwendig die Reaktionszeiten genauestens einzuhalten und anschließend sofort den gebildeten Niederschlag abzusaugen, um analysenreine Produkte zu erhalten. Da eine nachträgliche Reinigung bei den Farbstoffen mit Ausnahme von 17a nicht möglich ist, sind die Versuchsvorschriften auf die Gewinnung analysenreiner Substanzen hin optimiert worden.

Der aus der Reaktionslösung nicht ausfallende Farbstoff 17a läßt sich durch Zusatz von Methanol und Diethylether ausfällen und mittels Heißeextraktion bei niedrigen Temperaturen reinigen.



Die Reaktion läßt sich auch auf die Darstellung der Oxonol- und Thiaoxonol-Analoga übertragen. Die dabei dünn-schichtchromatographisch einheitlich anfallenden Farbstoffe ergeben jedoch trotz mehrfacher Reinigung nur Elementaranalysen mit zu niedrigen Kohlenstoffwerten bei richtigem Prozentgehalt für Wasserstoff und Stickstoff. Die von diesen sehr schwer löslichen Verbindungen aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren stehen mit der angenommenen Struktur in Einklang, doch läßt sich, bedingt durch die schlechte Auflösung, ein exakter Struktur-beweis anhand der ^1H -NMR-Spektren nicht führen.

4.1.2 Struktur und Eigenschaften der [3.2.2]Octamethincyanine 17

Die Cyanine 17a-d sind grüne, kristalline, hochschmelzende Verbindungen, die sich in Methanol mit blaugrüner Farbe lösen. In Lösung, insbesondere bei Bestrahlung und beim Schmelzen, zersetzen sie sich - eine Eigenschaft, die für längerkettige Polymethine typisch ist. Die Umsetzung der Farbstoffe 17 mit weiterem Quartärsalz 10 zu den [4.2.2]Nonamethincyaninen 15 scheiterte an ihrer unter den notwendigen Reaktionsbedingungen eintretenden Zersetzung. Versuche, die Farbstoffe 17 durch Hydrolyse in die Pentamethine 14 zu überführen, gelangen weder in wässrig-methanolischer Kaliumcarbonat-Lösung noch mit wässrigem Pyridin. Die Verwendung von stärkeren Basen führte zu einer irreversiblen Zersetzung des Polymethinchromophors.

Die Konstitution der Farbstoffe 17 ist durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und UV/VIS-Spektren gesichert.

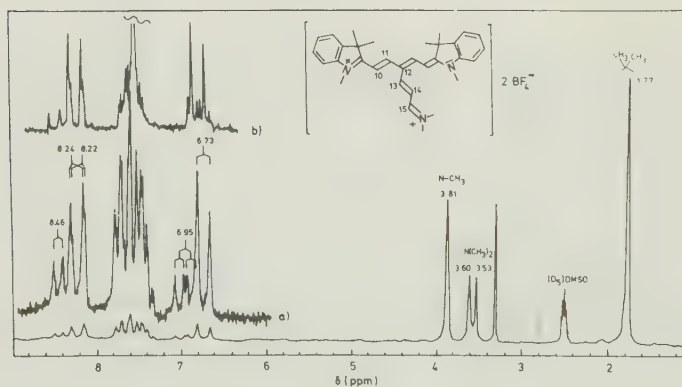


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von 17a in a) $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ und b) CD_3CN bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

In Abbildung 13 sind die in $[D_6]$ DMSO und CD_3CN aufgenommenen 1H -NMR-Spektren von 17a dargestellt. Bei 3.81 und 1.77 ppm finden sich zwei scharfe Singulets für die sechs Protonen der N-Methyl- und die zwölf Protonen der $C(CH_3)_2$ -Gruppe des symmetrischen Pentamethinstrukturelements. Die $N(CH_3)_2$ -Gruppe zeigt im 1H -NMR-Spektrum zwei Singulets bei 3.53 und 3.60 ppm, was die angenommene Iminstruktur stützt. Die lösungsmittelabhängige Verschiebung der Signale im Aromatenbereich beim Übergang von $[D_6]$ DMSO zu CD_3CN als Lösungsmittel ermöglicht eine genaue Zuordnung der Signale. Die miteinander koppelnden Methinprotonen 10-H und 11-H geben zu zwei Dubletts bei 6.73 und 8.24 ppm ($J_{10,11}=15.2$ Hz) Anlaß. Das Proton 14-H erscheint durch Kopplung mit 13-H und 15-H als Dublett von Dubletts bei 6.95 ppm. Dem Dublett bei 8.22 ppm kann auf Grund der Kopplungskonstanten das Wasserstoffatom 13-H zugeordnet werden. Das Proton 15-H ist dem eine positive Teilladung tragenden Stickstoffatom direkt benachbart und erfährt daher die größte Tieffeldverschiebung. Das Dublett bei 8.46 ppm entspricht daher 15-H ($J_{14,15}=10.5$ Hz). Die großen Kopplungskonstanten stützen die angenommene all-trans-Konfiguration entlang den Methinketten.

Die für die Farbstoffe 17 angenommene Struktur mit einer Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene durch C-12 wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von 17a gestützt. Auf Grund der großen Empfindlichkeit der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebung gegenüber Änderungen der π -Elektronendichte erscheinen die achtzehn verschiedenen C-Atom-Sorten von 17a in achtzehn voneinander getrennten Signalen (Abb. 14).

hinweg auch auf C-13 auswirken sollte und dem deshalb das Signal bei 154.0 ppm zugeordnet wird. Das Signal des Methinkohlenstoff C-14 erscheint bei 110.9 ppm, 8 ppm zu tieferem Feld verschoben als das des ebenfalls durch zwei Bindungen vom nächsten Stickstoffatom entfernte Methinkohlenstoff C-10. Ein Aufheben der Konjugation durch ein Herausdrehen des Substituentenastes aus der Molekülebene, sowie die Verteilung einer positiven Ladung auf den γ -Substituentenast, erklären den Befund der Tieffeldverschiebung der Substituenten-C-Atome im Vergleich zu den C-Atomen der Pentamethinkette befriedigend. Wie für andere γ -substituierte Pentamethine gefunden ³⁰⁾, läßt sich der Substituenteneffekt in 17a nicht nur auf die chemische Verschiebung der Polymethinkette, sondern auch auf die Aromaten-C-Atome der heterocyclischen Endgruppen nachweisen (vgl. Tabelle 6). Für die Dimethylaminogruppe des γ -Substituenten findet man auf Grund der Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und Methinkohlenstoffatom C-15 zwei Signale bei 39.4 und 47.4 ppm.

Tab. 6: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen des unsubstituierten $\underline{36a}$ ³²⁾ und γ -formyl-substituierten Pentamethincyanins $\underline{37a}$ ³²⁾, dem trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanin $\underline{6}$ ⁷⁰⁾ und des Farbstoffs $\underline{17a}$ in ppm, bezogen auf die TMS-Skala; Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid.

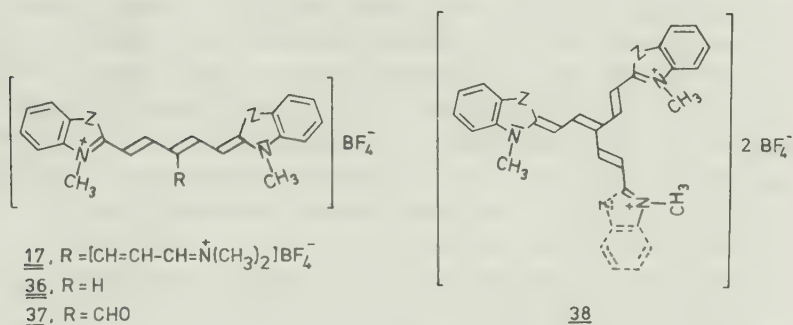
Verb.	Z	C-1	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
$\underline{36a}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	48.7	173.3	110.9	128.4	124.7	122.7	141.1	142.9	103.3	154.0
$\underline{37a}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	49.9	178.0	112.5	128.7	126.4	122.5	141.9	142.5	101.8	151.0
$\underline{17a}$ ^{a)}	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	50.2	178.3	112.1	128.4	125.6	122.0	141.7	142.1	102.9	149.0
$\underline{6}$	-	50.6	178.4	113.3	128.9	127.3	122.8	142.5	142.5	106.5	149.5

Verb.	Z	C-12	C-13	C-14	C-15	N-CH ₃	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	andere C
$\underline{36a}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	125.2	-	-	-	30.9	26.9	-
$\underline{37a}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	120.0	-	-	-	32.0	26.9	190.9 ^{b)}
$\underline{17a}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	118.6	154.0 ^{f)}	110.9 ^{f)}	167.2 ^{f)}	31.8	26.1	39.4/47.4 ^{d)}
$\underline{6}$	-	121.8	-	-	-	32.8	26.4	-

- a) Lösungsmittel CD_3CN , da sich der Farbstoff in [D_6]DMSO rasch zersetzt
b) CHO
c) wie folgt vergleichbar: C-15 + C-2, C-14 + C-10, C-13 + C-11
d) $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

4.1.2.1 UV/VIS-Spektren der [3.2.2]Octamethincyanine 17

Die Farbstoffe 17a-d lassen sich als (3-Dimethylamino-1-propenyl)-substituierte Pentamethincyanine oder als offenkettige Analoga (vgl. Formel 38) der [2.2.2]Heptamethincyanine 6 auffassen. In Tabelle 7 sind die längstwelligen Absorptionsmaxima der entsprechenden Farbstoffe einander gegenübergestellt.



Tab. 7: Längstwellige Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ (in nm) der Farbstoffe 6, 17, 36 und 37, aufgenommen in Methanol

Z	Verb.	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>17</u>	<u>6</u>	$\Delta\lambda = \lambda_{36} - \lambda_{17}$	$\Delta\lambda = \lambda_{6} - \lambda_{17}$
C(CH ₃) ₂	<u>a</u>	636	596	628	635	8	7
Se	<u>b</u>	660	606	632	643	28	11
S	<u>c</u>	650	597	624	633	26	9
CH=CH	<u>d</u>	708	626	645	701	63	56

Betrachtet man die Farbstoffe 17 als substituierte Pentamethincyanine, so läßt sich entsprechend dem Kuhn'schen Elektronengasmodell ²⁶⁻²⁸⁾ die gefundene hypsochrome Verschiebung des längstwelligen $\pi-\pi^*$ -Übergangs durch den

elektronenziehenden 3-Dimethyliminium-Substituenten qualitativ ebenso verstehen, wie die Zunahme der hypsochromen Verschiebung mit steigender Basizität der Endgruppen.

Durch die Einführung eines elektronenziehenden γ -Substituenten in die Polymethinkette der Pentamethincyanine wird das Energieniveau des obersten besetzten Zustandes, bei dem sich in der Kettenmitte eine hohe π -Elektronendichte befindet (Bauch der entsprechenden Elektronenwelle), infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie erniedrigt. Die π -Elektronendichte des untersten unbesetzten Energieniveaus ist in der γ -Position praktisch gleich Null (Knoten in der Elektronenwelle). Die Lage dieses Niveaus wird daher nicht beeinflusst. Insgesamt ergibt sich durch die Einführung eines elektronegativen Substituenten in die γ -Position eine Vergrößerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem Anregungszustand und damit eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.

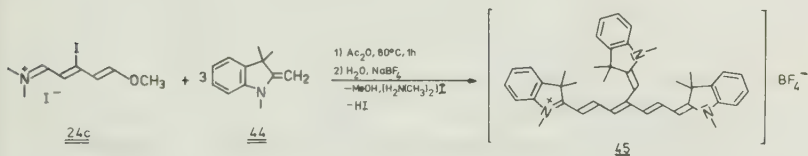
Aus dem Betrag der experimentell ermittelten hypsochromen Verschiebung wird deutlich, daß der elektronenziehende Einfluß des γ -(3-Dimethylamino-1-propenyl)-Substituenten geringer ist als der einer γ -Formylgruppe (Tab. 7).

Ein Vergleich mit den symmetrischen [2.2.2]Heptamethin-farbstoffen 6 mit drei gleichen Endgruppen zeigt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande der Farbstoffe 17 zwischen 7-56 nm an. Die Größe dieses Effektes nimmt mit steigender Basizitätsdifferenz zwischen den heterocyclischen Endgruppen von 6 und der Dimethylaminogruppe von 17 zu. Eine ähnliche Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen fanden auch Reichardt und Mormann^{13,42)} bei den trinuclearen Farbstoffen 6 mit zwei oder drei verschiedenen Endgruppen. Die Frage, ob bei trinuclearen Farbstoffen ein spezifischer Chromophor vorliegt oder ein Ast als Substituent des Restchromophors aufgefaßt werden muß, wird in Abschnitt 4.4.2.1 beantwortet.

4.2 Darstellung und Eigenschaften eines [3.3.1]Octamethincyanins

4.2.1 Synthese eines [3.3.1]Octamethincyanins 45

Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung der in Kapitel 5.1 beschriebenen Reaktion der Fischerbase 44 mit den halogensubstituierten Iminiums Salzen 24a-c zu den δ -halogensubstituierten Heptamethinfarbstoffen 19 zeigte die erwartete, durch einen Halogenaustausch bedingte, Bildung farbiger Nebenprodukte, von denen eines als das [3.3.1]Octamethincyanin 45 identifiziert werden konnte. Durch eine gezielte Variation der Reaktionsparameter war es möglich, das [3.3.1]Octamethincyanin 45 nach einer aufwendigen Reinigung des komplexen Produktgemisches als Hauptprodukt rein zu isolieren.



Es war nun zu prüfen, ob der nucleophile Iodaustausch außer am Ausgangs- oder einem der Zwischenprodukte vielleicht sogar an dem δ -iodsubstituierten Heptamethincyanin 19f stattfindet. δ -Halogensubstituierte Heptamethinfarbstoffe sollten nämlich auf Grund ihres relativen Elektronendefizits an der meso-Methingruppe einem nucleophilen Angriff zugänglich sein. Ein solcher nucleophiler Austausch ist bislang bei den Heptamethinfarbstoffen nur für ein β,β' -dialkoxysubstituiertes Heptamethincyanin beschrieben worden⁷⁷⁾. Durch dünnschichtchromatographische Reaktionsverfolgung des Umsatzes von 19f mit überschüssiger Fischerbase 44 in Acetanhydrid oder refluxierendem Acetonitril läßt sich tatsächlich ein nucleophiler Austausch des Iodatoms nachweisen. Versuche, durch nucleophile Substitution andere Substituenten als die Fischerbase in die δ -Position von Heptamethincyaninen einzuführen mißlangen jedoch.

4.2.2 Struktur und Eigenschaften des [3.3.1]Octamethincyanins 45

Das [3.3.1]Octamethincyanin 45 kristallisiert in hochschmelzenden, grünen, metallisch glänzenden Kristallrosetten. Die Konstitution des Farbstoffs ist durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR, sowie UV/VIS-Spektren gesichert.

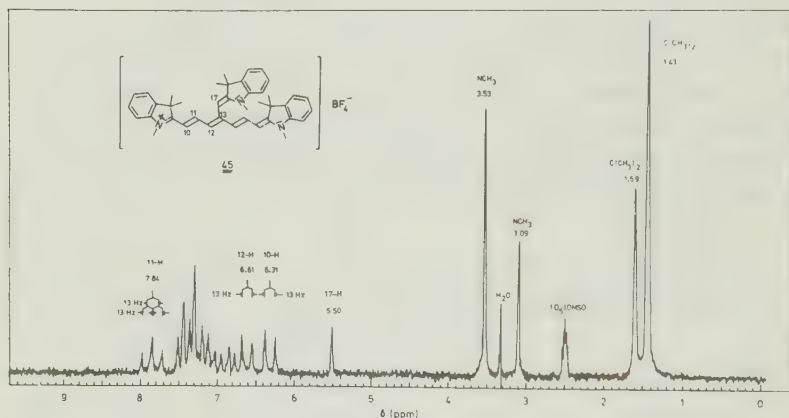


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von 45 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 45 (Abbildung 15) zeigt für die $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und NCH_3 -Gruppe der heterocyclischen Endgruppen jeweils zwei Singulets in den Intensitätsverhältnissen 2:1. Die Signale bei 3.09 (NCH_3) und 1.59 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) werden auf Grund ihrer Intensität den in Klammern angegebenen Methylgruppen der am kürzeren Methinast sitzenden heterocyclischen Endgruppe zugeordnet.

Wie Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen zeigen, ist eine planare Anordnung der drei Äste des Moleküls aus sterischen Gründen nicht möglich. Eine Verdrillung des kürzeren Astes um 90° aus der Molekülebene der in all-trans-

Konfiguration vorliegenden Heptamethinkette würde nicht nur die sterische Hinderung vollständig aufheben, sondern auch die konjugative Wechselwirkung der aus der Molekülebene herausgedrehten Endgruppe mit dem Cyaninsystem. Eine geringe propellerartige Verdrillung der einzelnen Äste gegeneinander, wie sie bei den [2.2.2]Heptamethinfarbstoffen 6 ^{13,42)} gefunden wird, würde dagegen nur zu einer geringfügigen Erniedrigung der Delokalisierung führen ⁷⁸⁾.

Da ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung der N-Methylprotonen verschiedener Derivate des 1,3,3-Trimethylindolenins mit unterschiedlicher Formalladung besteht ⁴²⁾, sollte sich aus der Lage des entsprechenden N-Methylsignals im ¹H-NMR-Spektrum eine Aussage über die Partialladung am Stickstoffatom und damit über das Ausmaß der konjugativen Beteiligung der heterocyclischen Endgruppe am Gesamt- π -elektronensystem treffen lassen. Die N-Methylprotonen des 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolins 44 mit der Formalladung $e/e_o = 0$ absorbieren bei 2.95 ppm ⁴²⁾. Die N-Methylprotonen der herausgedrehten Endgruppe von 45 erscheinen bei 3.05 ppm. Die nahezu gleichen chemischen Verschiebungen legen den Schluß nahe, daß die Endgruppe tatsächlich um fast 90° aus der Molekülebene herausgedreht ist. Damit in Einklang steht auch die starke Hochfeldverschiebung des Signals des Methinprotons 17-H um 0.8 ppm gegenüber dem des Methinprotons 10-H. Diese läßt sich durch den Elektronendruck des Stickstoffatoms auf die Methingruppe 17 als Teil einer separierten Enaminstruktur erklären.

Sterische Wechselwirkungen, denen die Molekülgruppen des Cyanins 45 unterliegen, lassen sich mit Hilfe der kombinierten Anwendung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie nachweisen ⁷⁹⁾, wenn man von der Gültigkeit des Grant-Cheney-Modells ^{80,81)} der sterisch induzierten Bindungspolarisation ausgeht. Diese wirkt sich auf die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen einer Methylgruppe, die sterischen Effekten unterliegt, entgegengesetzt aus.

Die N-Methylgruppe des Substituenten und die N-Methylgruppen der Kette sind unterschiedlichen sterischen Einflüssen ausgesetzt, wie Modellbetrachtungen zeigen. Tatsächlich beobachtet man, daß die Wasserstoffatome der Ketten-N-methylgruppen bei tieferem Feld absorbieren als die entsprechenden des Substituenten ($\delta_{14-H} = 3.53$ ppm, $\delta_{14'-H} = 3.09$ ppm), während die C-Atome der N-Methylgruppen ein inverses Absorptionsverhalten zeigen ($\delta_{C-14} = 30.8$ ppm, $\delta_{C-14'} = 33.5$ ppm). Somit ergibt sich, daß die Ketten-N-Methylgruppen tatsächlich starken sterischen Wechselwirkungen ausgesetzt sind.

Bei der Zuordnung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 45 (Abb. 16) konnte von den zugeordneten Spektren der in Kapitel 5

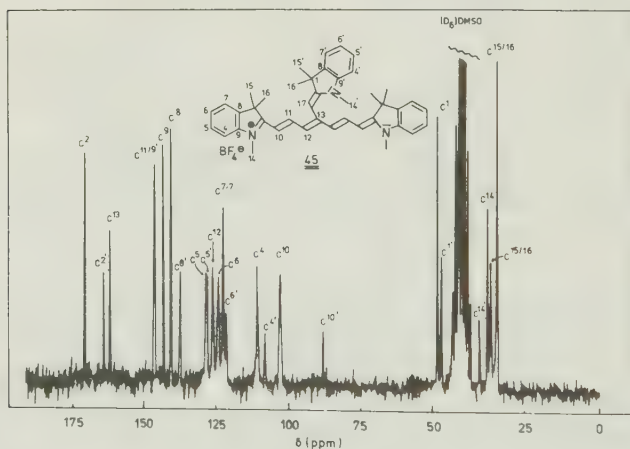


Abb. 16: ^{13}C -NMR-Spektrum von 45 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, auf die TMS-Skala bezogen.

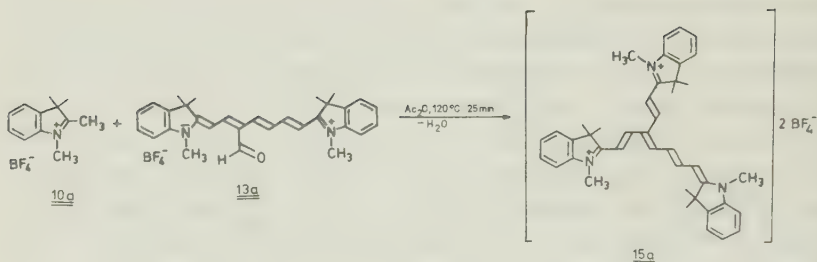
beschriebenen meso- und nicht-substituierten Heptamethincyanine ^{19,70}) ausgegangen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die 25 verschiedenen Kohlenstoffatome des [3.3.1]Octamethinfarstoffs 45 nur 23 unterschiedliche Signale, da die Signale von C-11 mit C-9' und von C-7 mit C-7' zusammenfallen. Durch Aufnahme eines off-resonance-Spektrums läßt sich dies für C-11 und C-9' eindeutig durch das Auftreten eines Singulets für C-9'

und eines Dubletts für C-11 zeigen. Den schon bei den δ -substituierten Heptamethincyaninen beobachteten Substituenteneinfluß auf die Resonanzlage von C-6 findet man auch bei dem Farbstoff 45. Durch den elektronenschiebenden Effekt des aus der Molekülebene herausgedrehten heterocyclischen Substituenten wird das Signal von C-6 im Vergleich zum unsubstituierten Heptamethincyanin 19a um 0.6 ppm zu hohem Feld verschoben. Dieser Wert entspricht der ^{13}C -SCS des δ -Ethoxy-Substituenten bei dem Heptamethinfarbstoff 19b. Weiterhin beweist das ^{13}C -NMR-Spektrum, durch das Auftreten von nur 12 Signalen für die C-Atome des Heptamethinteils, das Vorliegen einer Spiegelebene senkrecht zur Molebene durch C-13. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind im einzelnen in Tabelle 8 auf Seite 68 aufgeführt.

4.3 Darstellung und Eigenschaften eines [4.2.2]Nonamethincyanins

4.3.1 Synthese des [4.2.2]Nonamethincyanins 15a

Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der [4.2.2]Nonamethincyanine 15 aus den Verbindungen 8 und 9 und den Quartärsalzen 10 sind in den Schemata 1 und 2 aufgezeigt. Die Schwierigkeiten der Darstellung von 15 liegen einerseits in der Instabilität der dikationischen Farbstoffe 15 und andererseits in der Auftrennung der meist komplexen Produktgemische, welche bei der Reaktion entstehen ³⁸⁾. So erhält man z. B. beim Umsatz des Natriumsalzes 9 mit 3 Molen Immoniumsalz 10a in Acetanhydrid neben 15a sieben weitere farbige Verbindungen, die sich weder durch Umkristallisation noch durch mehrfache Heißextraktion vollständig voneinander trennen lassen ³⁸⁾. Versuche, die Farbstoffe chromatographisch zu reinigen, scheiterten entweder an der mangelhaften Trennleistung der verwendeten unpolaren Trägermaterialien oder daran, daß die Farbstoffe 15 als Dikationen so fest vom polaren Trägermaterial adsorbiert wurden, daß sie sich nicht oder nur noch unter Zersetzung eluieren ließen.



Die Darstellung von 15a gelang schließlich durch Umsetzung des γ -Formyl-heptamethincyanins 13a mit dem Quartärsalz 10a in Acetanhydrid bei 120 °C. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte durch eine dünnschichtchromatographische Reaktionsverfolgung, während der den verschiedenen Reaktionsansätzen in kurzen Zeitabständen zur dünnschichtchromatographischen Untersuchungen Proben entnommen wurden. Die Bedingungen für den größtmöglichen Umsatz an 13a bei der geringsten Bildung von Nebenprodukten konnten so reproduzierbar bestimmt werden.

4.3.2 Struktur und Eigenschaften des [4.2.2]Nonamethincyanins 15a

Die unter Zersetzung hochschmelzenden, grünen Kristalle des Farbstoffs 15a zeigen den für Moleküle mit ausgedehnten π -Elektronensystemen charakteristischen metallischen Oberflächenglanz. In Lösung, besonders in Dichlormethan, und beim Bestrahlen zersetzt sich der Farbstoff rasch.

Die Konstitution des [4.2.2]Nonamethins 15a ist durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und UV/VIS-Spektren gesichert. Aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum (Fehlen einer C=O-Valenzschwingungsbande) und dem ^1H -NMR-Spektrum (Fehlen des Signals eines Aldehyd-Protons) geht hervor, daß die Formylgruppe von 13a reagiert hat.

und 12'-H, sowie das Lösungsmittelsignal von CDCl_3 . Für die α -Protonen 10-H findet man ein Dublett bei 6.68 ppm ($J_{10,11} = 15$ Hz). Das Dublett der β -Protonen 11-H liegt bei 7.93 ppm. Das für das Methinproton 13-H erwartete Dublett erscheint bei 8.10 ppm ($J_{13,12'} = 15$ Hz). Durch die Kopplungen mit den Wasserstoffatomen 12'-H und 10'-H wird das Signal des Protons 11'-H zu einem Dublett von Dubletts bei 8.50 ppm ($J_{10',11'} = 15$ Hz, $J_{11',12'} = 11$ Hz) aufgespalten. Diese Zuordnung der Signale der Methinprotonen erfolgte ebenfalls anhand des Integralspektrums.

Die paramagnetische Verschiebung der Protonenresonanzen des aus der Molekülebene herausgedrehten Astes von 15a erklärt sich aus der Verteilung einer ganzen positiven Ladung auf den durch die Verdrillung um 90° nicht mehr mit dem Pentamethinteil konjugierten Teilchromophor.

Da die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung mit der π -Elektronendichte am jeweils betrachteten C-Atom korreliert ⁸²⁾, sollte sich aus einem ^{13}C -NMR-Spektrum ein genauerer Einblick in die Ladungsverteilung des [4.2.2]Nonamethincyanins 15a gewinnen lassen.

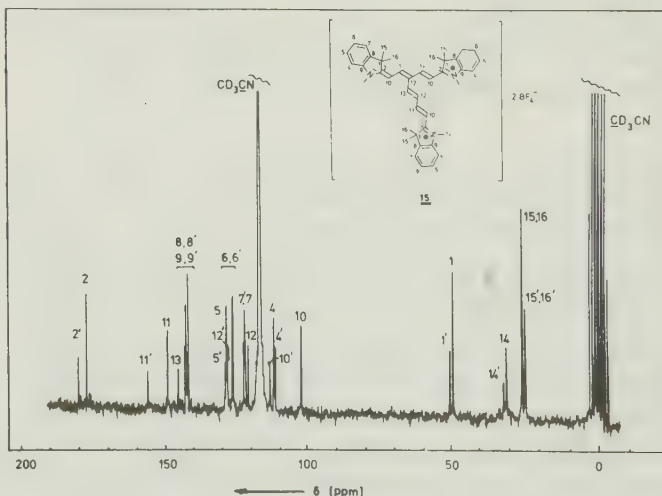


Abb. 17: ^{13}C -NMR-Spektrum von 15a in CD_3CN bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

Die Zuordnung der einzelnen Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums von 15a (Abbildung 17) erfolgt nach dem in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Verfahren. Da das Atom C-6' in dem in Abb. 17 angegebenen Bereich mit einem der anderen Signale zusammenfällt, zählt man im Spektrum für die 27 unterschiedlichen C-Atome von 15a nur 26 verschiedene Signale. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Auffallend ist, daß die Signale des aus der Ebene herausgedrehten Substituentenastes gegenüber denen der anderen entsprechenden C-Atome zu tieferem Feld verschoben sind. Die sich daraus ableitende geringere Elektronendichte an den Substituenten-C-Atomen läßt sich mit der Verteilung je einer positiven Ladung auf den aus der Molekülebene herausgedrehten Substituenten, sowie auf den Pentamethinteil erklären. Diese unsymmetrische Ladungsverteilung wird auch durch einen Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-2 und C-10 bis C-12 von 15a mit denen des entsprechenden [2.2.2]Heptamethincyanins 6 bestätigt. Das [2.2.2]Heptamethincyanin ist ebenfalls ein Dikation mit einer allerdings symmetrischen Ladungsverteilung ⁷⁰⁾, wobei auf eine Pentamethinteilstruktur formal eine Ladung von $4/3$, auf einem einzelnen Ast eine Ladung von $2/3$ verteilt ist. Die entsprechenden Signale der C-Atome des Pentamethincyaninteils von 15a sind wie erwartet gegenüber denen von 6 diamagnetisch und die Signale der Substituenten-C-atome von 15a paramagnetisch im Vergleich zu denen von 6 verschoben. Da sich die daraus ergebende unsymmetrische Ladungsverteilung ebenfalls nur mit einem aus der Molekülebene herausgedrehten Substituenten erklären läßt, kann der aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitete Strukturvorschlag (b) als gesichert gelten.

Tab. 8: ^{13}C -chemische Verschiebungen der Farbstoffe 19a, 6, 7, 15a, 13a und 45 in ppm, bezogen auf die TMS-Skalen, Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid

Verb.	C-1	C-1'	C-2	C-2'	C-4	C-4'	C-5	C-5'	C-6	C-6'	C-7	C-7'	C-8	C-8'
<u>19a</u> a)	48.5	-	171.7	-	110.7	-	128.3	-	124.5	-	122.1	-	140.8	-
<u>13a</u> b)	50.5	48.7	178.3	173.4	110.7	110.8	128.6	128.3	125.5	124.5	122.5	122.1	142.1	140.7
<u>15a</u> b)	49.9	51.0	176.6	179.8	111.7	111.6	128.4	128.6	126.2	- ^{c)}	121.9	122.1	141.6	141.8
<u>6</u>	50.6	-	178.4	-	113.3	-	128.9	-	127.3	-	122.5	-	142.5	-
<u>7</u>	47.4	-	167.4	-	109.3	-	128.2	-	122.7	-	122.0	-	139.9	-
<u>45</u>	48.0	46.7	170.3	163.7	110.3	107.6	128.1	128.0	123.9	121.0	122.1	122.1	140.4	137.2

Verb.	C-9	C-9'	C-10	C-10'	C-11	C-11'	C-12	C-12'	C-13	C-14	C-14'	C-15	C-15'	C-16	C-16'	C-17	andere C
<u>19a</u> a)	142.9	-	103.8	-	150.7	-	125.2	-	155.7	31.0	-	27.0	-	-	-	-	CHO
<u>13a</u>	142.8	142.3	97.1	113.3	145.9	157.0	121.6	127.3	151.5	32.7	31.22	27.4	27.2	27.4	27.2	191.1	-
<u>15a</u>	142.3	142.5	102.1	113.3	148.8	155.4	120.8	127.9	144.8	31.7	32.7	26.9	25.2	26.9	25.2	-	-
<u>6</u> a)	142.5	-	106.5	-	149.5	-	121.8	-	-	32.8	-	26.4	-	26.4	-	-	-
<u>7</u>	143.5	-	101.3	-	140.4	-	119.9	-	157.4	30.4	-	28.1	-	28.1	-	-	C-17
<u>45</u>	143.0	146.0	102.3	-	146.0	-	125.8	-	163.7	30.8	33.5	27.7	29.5	27.7	29.5	87.3	87.3

a) Werte nach Lit. 70)

b) Lösungsmittel CD_3CN

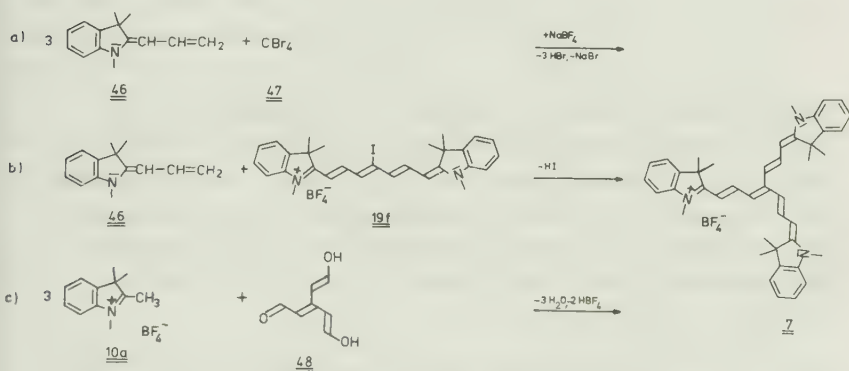
c) Fällt mit einem anderen Signal zusammen

Bei den symmetrischen Farbstoffen 6, 7 und 19a sind die gestrichenen und ungestrichenen Positionen identisch.

4.4 Darstellung und Eigenschaften eines [3.3.3]Decamethincyanins

4.4.1 Synthese des [3.3.3]Decamethincyanins 7

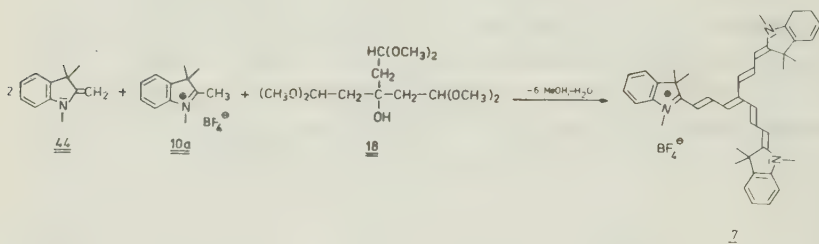
Durch Einsatz methinyloger bzw. vinyloger Ausgangsverbindungen sollten sich die bewährten Darstellungsmethoden der [1.1.1]Tetramethincyanine 5^{13,42)} (Weg a) der [3.3.1]Octamethincyanine (Weg b) und der [2.2.2]Heptamethincyanine 6 (Weg c)^{13,42)} auf die Synthese des [3.3.3]Decamethins 7 übertragen lassen.



Die für die Synthesewege a) und b) benötigte vinyloge Fischerbase 46 ist kürzlich beschrieben worden⁸³⁾. Die sehr instabile Verbindung fällt bei der angegebenen Darstellung jedoch nur als 1:1-Addukt mit dem 1,3,3-Tri-methyl-2-methylen-indolin 44 an und ist daher nicht für die Synthese von 7 nach Weg a) oder b) einsetzbar.

Die Synthese des [3.3.3]Decamethincyanins 7 gelingt jedoch durch Umsatz von 3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetramethoxy-pentan-3-ol (18)¹⁶⁾ mit einem Überschuß an Fischerbase 44 in Gegenwart von einem Mol Quartärsalz 10a in Acetanhydrid in 11prozentiger Ausbeute. Die Ver-

bindung 18 stellt ein relativ stabiles Derivat des bisher unbekannten, zum Triformylmethan ⁸⁴⁾ methinylogen Tri-aldehyds 48 dar.



Der Farbstoff 7 ist in organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser dagegen nicht löslich. Die Trennung von den schwer wasserlöslichen Begleitfarbstoffen gelingt einfach, indem man in einem Flüssig-Flüssig-Extraktor solange Leitungswasser durch eine Lösung des Farbstoffs 7 in Chloroform, Dichlormethan oder i-Amylalkohol perlen läßt, bis die wässrige Phase farblos wird.

4.4.2 Struktur und Eigenschaften des [3.3.3]Decamethincyanins 7

Das [3.3.3]Decamethincyanin 7 kristallisiert aus Dimethylsulfoxid/Diethylether in rotvioletten, metallisch glänzenden, unter Zersetzung bei 192-194 °C schmelzenden Kristallen.

Anhand von Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und UV/VIS-Spektren läßt sich die Konstitution des Farbstoffs 7 eindeutig sichern.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 7 (Abb. 18) weist für die sechs C-Methylgruppen und die drei N-Methylgruppen der Indolenin-Endgruppen jeweils nur ein Signal bei 1.64 und 3.49 ppm auf. Für die Methinprotonen 10-H und 12-H erscheinen je zwei Dubletts bei 6.22 und 6.82 ppm. Das Signal der Wasser-

stoffatome 11-H wird durch die benachbarten Protonen 10-H und 12-H zu einem Dublett von Dubletts bei 7.96 ppm aufgespalten. Die großen Kopplungskonstanten $J_{11,12} = 14$ Hz und $J_{10,11} = 13$ Hz belegen die all-trans-Anordnung der Wasserstoffatome entlang der Methinketten. Die magnetische und chemische Äquivalenz der drei Äste fordert weiterhin eine dreizählige Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene durch das C-13-Atom des Moleküls. Infolge einer geringfügigen Verdrillung der drei Moleküläste - eine vollkommen planare Einstellung ist aus sterischen Gründen nicht möglich - gehört das Molekülkation der Punktgruppe C_3 an. Durch das geringe propellerartige Verdrehen der drei Äste wird zwar die gegenseitige sterische Behinderung der Polymethinprotonen weitgehend verringert, die Überlappung der $2p_z$ -Orbitale der Ketten-C-Atome und damit die Delokalisierung der π -Elektronen jedoch nur geringfügig vermindert^{78,85)}.

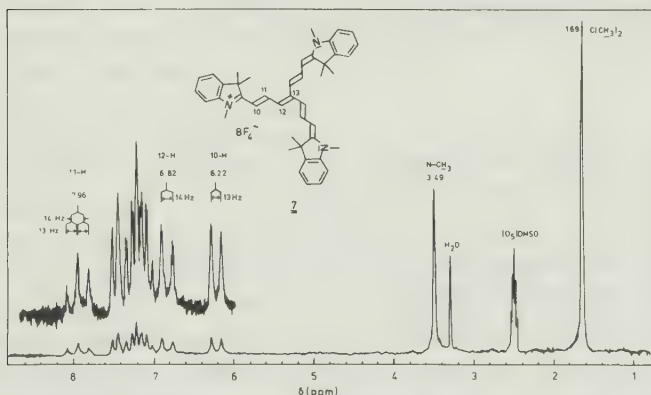


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von **7** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

In Abb. 19 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** wiedergegeben. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte nach dem in Abschnitt 5.2.3 angegebenen Verfahren. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 8 (S. 68) aufgeführt. Für die

16 Sorten von C-Atomen des Farbstoffs 7 findet man exakt 16 Signale. Die sich daraus ableitende Äquivalenz der drei Äste des [3.3.3]Decamethincyanins 7 steht mit der aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleiteten C_3 -symmetrischen Struktur in Einklang.

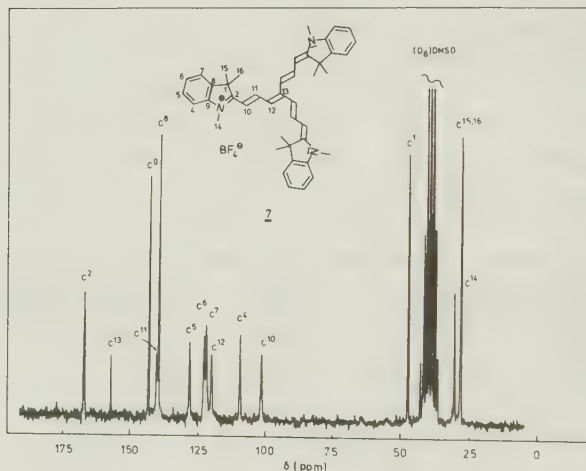


Abb. 19: ^{13}C -NMR-Spektrum von 7 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, bei 100.1 MHz, auf die TMS-Skala bezogen.

4.5 UV/VIS-Spektren der neuen trinuclearen Polymethinfarbstoffe

Bei trinuclearen Farbstoffen mit niedriger Kettengliederzahl, wie z. B. bei den [1.1.1]Tetramethincyaninen 5, verhindern starke sterische Wechselwirkungen der heterocyclischen Endgruppen untereinander eine planare Anordnung der Moleküläste, wodurch eine maximale Überlappung der 2 p_z -Orbitale des Gesamt- π -systems nicht mehr gegeben ist. Bei längerkettigen trinuclearen Farbstoffen findet man diese, durch die Endgruppen bewirkte sterische Hinderung nicht. Daher sollten vergleichende Betrachtungen ihrer Absorptionseigenschaften Rückschlüsse auf das eigentlich farbgebende π -Elektronensystem der trinuclearen Farbstoffe zulassen.

Beim Übergang von den dikationischen [2.2.2]Heptamethincyaninen 6 zu den monokationischen [3.3.3]Decamethinfarbstoffen 7 tritt mit der Kettenverlängerung eine Verminderung der Ladungszahl auf. Aussagen über den Chromophor trinuclearer Polymethinfarbstoffe anhand eines Vergleichs der Absorptionsdaten von 6 und 7 müssen daher die Änderung des Ladungszustandes berücksichtigen. Verlängerung oder Verkürzung eines Astes von 6 oder 7 um zwei Methingruppen führt zu Farbstoffen mit jeweils gleicher Ladung, den [4.2.2]Nonamethin-(15) bzw. [3.3.1]Octamethincyaninen 45. Die Farbstoffe 15 und 45 sollten sich daher besonders zum Studium des Kettenlängeneinflusses auf das Absorptionsmaximum von mono- und dikationischen trinuclearen Polymethinfarbstoffen eignen.

4.5.1 UV/VIS-Spektren des [3.3.1]Octamethincyanins 45

Durch Verlängerung von zweien der drei Äste des [1.1.1]Tetramethincyanins 5¹³⁾ um jeweils zwei Kohlenstoffatome erhält man das ebenfalls monokationische [3.3.1]Octamethincyanin 45. Durch den doppelten Vinylensprung sollte die längstwellige Absorptionsbande von 45 um ca. 200 nm bathochrom verschoben werden. Tatsächlich findet man das Absorptionsmaximum bei 749 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 197 nm bzw. 98.5 nm pro Doppelbindung entspricht. Damit verhält sich 45 in seinen Absorptionseigenschaften wie die dinuclearen Polymethinfarbstoffe, welche ebenfalls einen bathochromen Shift von ca. 100 nm bei der Verlängerung der Methinkette um eine Vinylgruppe zeigen. Es ist nun interessant, wie sich die Verlängerung des dritten Astes um ebenfalls eine Doppelbindung zum [3.3.3]Decamethincyanin auf die Lage des Absorptionsmaximums auswirkt. Das Elektronenspektrum von 45 ist in Abb. 21 zusammen mit dem des [3.3.3]Decamethincyanins dargestellt (s. Seite 77).

4.5.2 UV/VIS-Spektren des [4.2.2]Nonamethincyanins 15a

Der trinucleare Farbstoff 15a besitzt eine Pentamethin- und zwei Heptamethinstrukturen und kann daher sowohl als substituiertes Hepta- als auch substituiertes Pentamethincyanin betrachtet werden. Es ist nun interessant, ob die anhand der NMR-Spektren für 15a vorgeschlagene Struktur eines Pentamethincyanins mit einem stark aus der Molekülebene herausgedrehten, doppelt-vinylogem γ -(1,1,3-Tri-methyl-indoleninium)-Substituenten auch durch das Elektronenspektrum bestätigt wird.

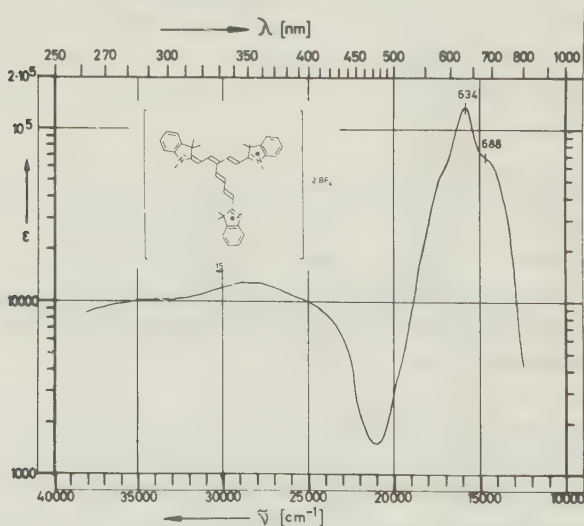


Abb. 20: UV/VIS-Spektrum von 15a in Methanol

Das in Abb. 20 wiedergegebene UV/VIS-Spektrum von 15a zeigt im Absorptionsmaximum bei 634 nm. Wie ein Vergleich mit den Absorptionsdaten von 6a ($\lambda_{\text{max}} = 635 \text{ nm}^{13)}$ zeigt, tritt die erwartete bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von ca. 100 nm beim Übergang von 6a $\rightarrow$ 15a durch Verlängerung eines Astes in 6a um eine Vinylgruppe nicht ein. Hieraus kann geschlossen werden, daß die eingeführte Vinylgruppe nicht am farbgebenden System beteiligt ist. Daß es sich bei dem absorbierenden π -Elektronensystem um eine Pentamethinteilstruktur handeln muß, läßt

sich durch einen Vergleich mit den Absorptionsdaten des entsprechenden γ -Formyl-pentamethincyanins 37a ($\lambda_{\text{max}}=596 \text{ nm}$)¹³⁾ und des γ -Formyl-heptamethincyanins 13a ($\lambda_{\text{max}}=687 \text{ nm}$) zeigen. Da der elektronenziehende Einfluß eines γ -Formyl-substituenten größer sein sollte als der des heterocyclischen Substituenten in 15a, müßte der Farbstoff 15a demnach je nach farbgebender Cyaninstruktur langwelliger als das entsprechende γ -Formyl-Derivat absorbieren. Die gefundene π - π^* -Absorptionsbande bei 634 nm spricht deshalb ebenfalls für die angenommene Pentamethinstruktur mit herausgedrehtem γ -Substituenten.

Die Absorptionsbande zeigt neben dem Maximum bei 634 nm noch eine Schulter bei 688 nm an der langwelligen Flanke, die auf das Vorliegen von längerwellig absorbierenden Konfigurations- bzw. Konformationsisomeren in Lösung schließen läßt⁸⁶⁾, wie man es auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen findet⁸⁷⁾. Gegen eine Interpretation als Schwingungsfeinstruktur sprechen die Umrisse der Absorptionsbande. Bei den trinuclearen [4.2.2]Nonamethincyaninen handelt es sich um Moleküle mit weitgehendem Bindungsausgleich. Die Bindungslockerung beim Übergang eines Elektrons vom Grund- in den ersten Anregungszustand ist daher gering, so daß im Morse-Potential-Diagramm die Minima der Potentialkurven von Grund- und erstem Anregungszustand praktisch senkrecht übereinander liegen sollten. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist dann der O-O-Übergang der intensivste und eine Schwingungsfeinstruktur könnte daher allenfalls als Schulter am kürzerwelligen Teil der Absorptionsbande erscheinen.

Das [4.2.2]Nonamethincyanin 15a zeigt, bedingt durch eine unsymmetrische Ladungsverteilung, eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit des langwelligen Absorptionsmaximums. Die hypsochrome Verschiebung beim Übergang von Chloroform zu Methanol als Lösungsmittel beträgt 18 nm (vgl. Tabelle 9).

Tab. 9 Längstwellige Absorptionsmaxima des [4.2.2]Nona-methincyanins 15a in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität

Lösungsmittel	E_T	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [1/Mol·cm]	λ a) [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [1/Mol·cm]
Methanol	55.5	634	1.31	688	0.76
Acetonitril	46.0	638	1.06	685	0.86
Aceton	42.2	643	1.10	700	0.77
Dichlormethan	41.1	- ^{b)}	-	-	-
Chloroform	39.1	652	1.73	712	0.74
Tetrahydrofuran	37.4	647	1.09	706	0.49

$E_T=16.4$ $\Delta\lambda=18\text{nm}$

$\Delta\lambda=24\text{nm}$

a) Wendepunkt der Schulter

b) Der Farbstoff zersetzt sich während der Messung

4.5.3 UV/VIS-Spektrum des [3.3.3]Decamethincyanins 7

Das Elektronenspektrum von 7, aufgenommen in Methanol, ist in Abb. 21 dargestellt. Es zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 755 nm mit einer angedeuteten Schulter in der langwelligen Flanke. Daraus kann in Anlehnung an die Ausführungen in Abschnitt 4.5.2 auf das Vorliegen von Konformations- bzw. Konfigurationsgleichgewichten in Lösung geschlossen werden. Beim Übergang von Methanol zu dem unpolareren Dichlormethan als Lösungsmittel verschiebt sich die Lage des Absorptionsmaximums um 10 nm bathochrom, ohne daß die Bandenform durch etwaige Verschiebung der Konformations- und Konfigurationsgleichgewichte grundlegend verändert würde.

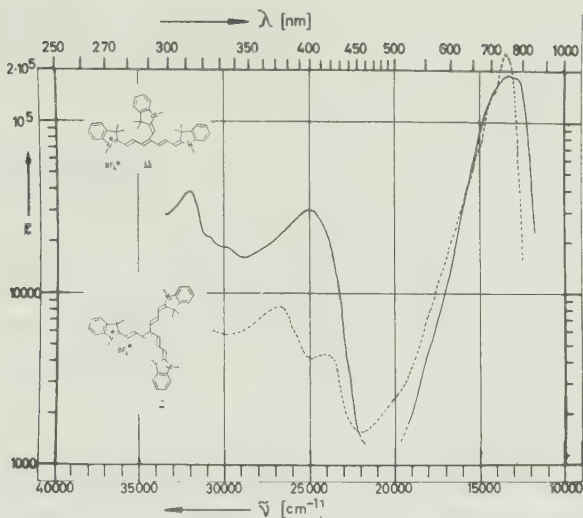


Abb. 21: UV/VIS-Spektren von 7 (—) und 45 (---) in Methanol.

In Tabelle 10 sind die Absorptionsdaten der trinuclearen Farbstoffe 5, 6, 7, 45 und 15 zusammengestellt. Der erwartete Methinsprung beim Übergang vom [2.2.2]Heptamethincyanin 6 zum methinylogen [3.3.3]Decamethincyanin 7 bewirkt eine bathochrome Verschiebung der $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande um 120 nm . Beim vergleichbaren Übergang vom [1.1.1]Tetramethin- zum [2.2.2]Heptamethinfarbstoff findet man einen um 32 nm geringeren Methinsprung von 83 nm . Überraschenderweise ist das Absorptionsmaximum des [3.3.3]Decamethincyanins 7 gegenüber dem des um eine Vinylgruppe kürzeren [3.3.1]Octamethinfarbstoffs 45 nur um 6 nm bathochrom verschoben. Einen ähnlich geringen Einfluß auf das Absorptionsmaximum durch die Verlängerung eines Astes in 6 um eine Vinylgruppe findet man bei den [4.2.2]Nonamethincyaninen 15.

Tab. 10: Längstwellige Absorptionsmaxima der trinuclearen Polymethinfarbstoffe 5, 6, 7, 15 und 45 und der entsprechenden dinuclearen Farbstoffe 36 und 19 in Methanol

Verb.	Trinucleare Farbstoffe			Korrespondierende dinucleare Farbstoffe	
	Matrikel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
<u>5</u>	[1.1.1]	552	$\begin{matrix} > \\ > \\ > \\ > \end{matrix}$	-	-
<u>6</u>	[2.2.2]	635		636 a)	-
<u>7</u>	[3.3.3]	755		740 b)	> 104
<u>45</u>	[3.3.1]	749		740 b)	
<u>15</u>	[4.2.2]	634	-	636 a)	-

a) 36, b) 19

Das gleiche Absorptionsverhalten der [3.3.3]Decamethin- und [3.3.1]Octamethincyanine, sowie der [2.2.2]Heptamethin- und [4.2.2]Nonamethinfarbstoffe läßt darauf schließen, daß diese Farbstoffe jeweils den gleichen Chromophor besitzen, nämlich einen dinuclearen Polymethinfarbstoff mit einem so stark aus der Molekülebene herausgedrehten Ast, daß eine konjugative Wechselwirkung mit dem Cyaninsystem nicht mehr möglich ist. Da nach den NMR-Spektren die drei Äste der symmetrischen, trinuclearen Farbstoffe jedoch äquivalent sind, müssen die Äste in einem Konfigurations- und/oder Konformationsgleichgewicht sehr schnell äquilibriert werden. Das Vorliegen eines solchen Isomerengleichgewichts konnte für das [2.2.2]Heptamethincyanin mit N-Octadecylchinolin-Endgruppen^{13,42)} und den Triphenylmethanfarbstoff Kristallviolett⁸⁷⁾ elektronenspektroskopisch gezeigt werden.

Eine Tieftemperatur-NMR-Messung von 6a in [D₆]Aceton deutet durch die starke Verbreiterung der Methylgruppensignale auf ein Isomerengleichgewicht hin. Getrennte, einzelnen Isomeren

zuzuordnende Signale wurden bei -90° C nicht gefunden. Dies läßt auf eine sehr geringe Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung schließen.

Auch aus Ergebnissen ESR-spektroskopischer Untersuchungen läßt sich ein Konformations- und Konfigurationsgleichgewicht ableiten. Nach Arbeiten von Baer und Oehling⁸⁸⁾ besitzen die [1.1.1]Tetramethincyanine 5 auf Grund der Äquivalenz der Methinprotonen eine dreizählige Symmetrie. Aus den ESR-Spektren der [2.2.2]Heptamethincyanine folgt jedoch, daß die Methinprotonen 11-H nicht äquivalent sind, was mit einer symmetrischen Molekülstruktur unvereinbar ist.

Das Vorliegen unterschiedlicher Moleküläste kann mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie, wenn auch nur im Festkörper, ebenfalls nachgewiesen werden. Wie vorläufige Ergebnisse von Untersuchungen an di- und trinuclearen Polymethinfarbstoffen zeigen, besitzen die symmetrischen trinuclearen Farbstoffe zwei Sorten von Stickstoffatomen mit verschiedener Oxidationszahl⁸⁹⁾.

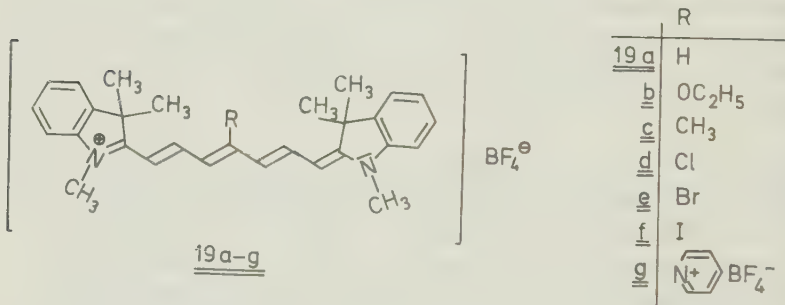
5. Darstellung und Eigenschaften δ -substituierter Heptamethincyanine

5.1 Synthese δ -substituierter Heptamethincyanine

Kondensation des Fischerbase-Quartärsalzes 10a mit den Dianil-Hydrohalogeniden des Glutaconaldehyds 41⁹⁰⁾ bzw. des 3-Methylglutaconaldehyds 42⁷³⁾ in siedendem Acetanhydrid ergab die Heptamethincyanine 19a bzw. 19c in Ausbeuten von 88 bzw. 10 % *). Der δ -ethoxysubstituierte Farbstoff 19b entstand in 24proz. Ausbeute *) bei der Umsetzung von 10a mit 1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten 43⁷¹⁾ in Pyridin. Die δ -halogensubstituierten Farbstoffe 19d-f ließen sich aus 10a und den entsprechend 3-substituierten 5-Methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium Salzen 24a-c¹⁸⁾ darstellen.

*) Da die Farbstoffe 19a-g nur in für spektroskopische Messungen ausreichenden Mengen benötigt wurden, wurde auf eine Optimierung der Ausbeuten verzichtet.

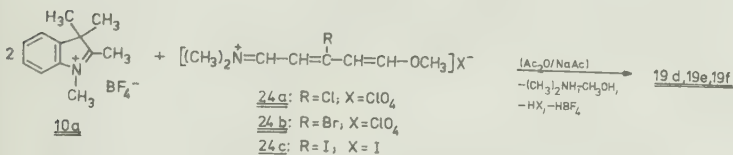
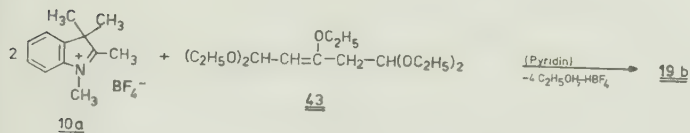
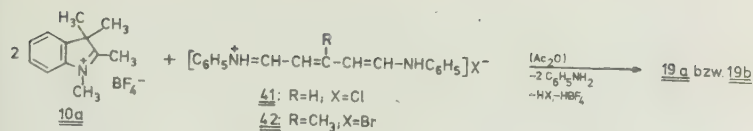
durch Erhitzen in Acetanhydrid/Natriumacetat in Ausbeuten von ca. 20-35 % ^{**)} darstellen. Führt man die Reaktion von 10a mit 24c dagegen in Pyridin als Lösungsmittel durch, so wird das Iod durch das Pyridin nucleophil verdrängt, und man erhielt unmittelbar den dikationischen Heptamethinfarbstoff 19g mit einem Pyridinio-Substituenten in σ -Stellung.



Außer dem lange bekannten unsubstituierten Heptamethincyanin 19a ⁹¹⁾ sind an σ -substituierten Heptamethincyanin-Farbstoffen bisher nur σ -Methyl- ^{73,92,93)} und σ -Ethoxyderivate ^{94,95)} beschrieben worden, zumeist jedoch mit anderen Endgruppen und Anionen.

Die Farbstoffe 19a-g sind metallisch glänzende, violett- oder grünfarbige kristalline Verbindungen, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Methanol mit blaugrüner (19b) bzw. grüner Farbe lösen, in Wasser oder Diethylether dagegen praktisch unlöslich sind. Ihre Konstitution und Konfiguration, insbesondere die für 19 formulierte all-trans-Konfiguration der Heptamethinkette, folgt aus den in Tab. 12 und im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten.

^{**)} Die in Nebenreaktionen ablaufende Bildung von [3.3.1] Octamethincyaninen senkt die Ausbeute erheblich.



5.2 Struktur und Eigenschaften

5.2.1 Einfluß der δ-Substituenten auf die Elektronenspektren

Wie die in Tab. 11 zusammengestellten längswelligen Absorptionsmaxima der δ-substituierten Heptamethincyanine 19a-g zeigen, wird die langwellige π-π*-Absorptionsbande durch Einführung elektronenziehender Substituenten in die Kettenmitte bathochrom (19d-g), durch elektronenliefernde Substituenten (19b) dagegen hypsochrom verschoben - in Übereinstimmung mit dem Elektronengasmodell organischer Farbstoffe nach Kuhn ²⁴⁻²⁶). Lediglich die δ-Methylgruppe in 19c bewirkt unerwartet eine geringfügige bathochrome Verschiebung, deren Ursache noch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.

Ist wie bei den Heptamethincyaninen 19 die Zahl j der Doppelbindung entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine ungerade Zahl (j = 5 bei 19) so wird bei Substitution der δ-Methingruppe durch elektronegative Atome oder Atomgruppen die Energie

Tab. 11 Längstwellige Absorptionsmaxima der δ -substituierten
Heptamethincyanine 19a-g in Methanol bei 25 °C

Verb.	σ_p von R	a) $\lambda_{\max}$ [nm]	$\cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{Liter}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$	b) λ [nm]	$\frac{E_{T,R} - E_{T,O}}{2.303 \cdot R \cdot T}$ c)
<u>19a</u>	0.000	740	2.75	0	0.000
<u>b</u>	- 0.24	693	1.33	- 47	1.922
<u>c</u>	- 0.170	756	2.27	16	- 0.600
<u>d</u>	0.227	769	1.92	29	- 1.069
<u>e</u>	0.232	770	1.28	30	- 1.103
<u>f</u>	0.18	770	1.63	30	- 1.103
<u>g</u>		779	1.23	39	- 1.419

a) Hammettsche Substituentenkonstanten nach D. H. McDaniel und H. C. Brown,
J. Org. Chem. 23, 420 (1958).

b) $\Delta\lambda = \lambda(R\ddot{H}) - \lambda(R\dot{H})$.

c) Differenz der modifizierten Übergangsenergien E_T (in kcal/mol) zwischen
substituiertem ($E_{T,R}$) und unsubstituiertem Heptamethincyanin ($E_{T,O}$) nach Lit. 96).

des untersten unbesetzten Zustandes ($n = 7$), bei dem sich in der Kettenmitte eine hohe π -Elektronendichte befindet (Bauch der entsprechenden Elektronenwelle), infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie erniedrigt. Das Energieniveau des obersten besetzten Elektronenzustandes ($n = 6$) wird durch δ -Substitution nicht beeinflusst, da in diesem Niveau die π -Elektronendichte in der Kettenmitte praktisch gleich Null ist (Knoten der Elektronenwelle). Insgesamt resultiert daher bei Einführung elektronegativer Substituenten in die δ -Position eine Verringerung des Abstandes zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Niveau mit einer bathochromen Verschiebung der entsprechenden Absorptionsbande als Folge²⁴⁻²⁶).

Wie bei γ -substituierten Pentamethincyaninen bereits früher gezeigt wurde, besteht zwischen der Elektronegativität der meso-Substituenten und der durch sie bewirkten Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande ein quantitativer Zusammenhang, der durch eine Hammett-Korrelation wiedergegeben werden kann^{13,23,27,28,31}). Eine solche - im Vergleich zu den γ -substituierten Pentamethincyaninen inverse - Hammett-Korrelation weisen auch die δ -substituierten Heptamethincyanine 19 annähernd auf.

Die ohne Berücksichtigung von 19c gefundene lineare Korrelation, die der durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gleichung (1) gehorcht^{*}), ist signifikant und mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = -0.989$ und einer Standardabweichung von $s = 1.18$ bei 5 Wertepaaren befriedigend.

$$\frac{E_{T,R} - E_{T,O}}{2.303 \cdot R \cdot T} = -6.42 \cdot \sigma_p - 0.24 \quad (1)$$

^{*}) Die Formulierung von Gleichung (1) mit den Differenzen der modifizierten Übergangsenergien E_T als dimensionslose Größe auf der linken Gleichungsseite folgt einem Vorschlag von Kosower und Mitarb.⁹⁶), da die auf

diese Weise ermittelten Absorptionskonstanten verschiedener Vertreter einerseits unmittelbar miteinander, andererseits mit den ihnen analogen Größen aus Messungen von Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten verglichen werden können (vgl. hierzu auch Lit. ⁹⁸).

Die Verwendung der anhand aromatischer Modellsubstanzen abgeleiteten σ -Werte zur Beurteilung von Substituenteneffekten bei Polymethinfarbstoffen entsprechend Gleichung (1) erscheint gerechtfertigt, weil sich Polymethine chemisch und physikalisch in vieler Hinsicht wie regenerative aromatische Verbindungen verhalten (z. B. ihre Tendenz zu Substitutions- anstelle von Additionsreaktionen und der nahezu vollständige Bindungslängenausgleich entlang der Polymethinkette) ^{1,97}). Die im Gegensatz zu den Aromaten vorhandene Alteration der π -Elektronendichten entlang der Polymethinkette weist gerade diese π -Chromophore als besonders geeignete Modellsubstanzen zum Studium des Substituenteneinflusses auf UV/VIS-Spektren aus, da die mit der Anregung in die langwellige Absorptionsbande verbundene deutliche Änderung der π -Elektronendichte am Ort des Substituenten zu drastischen hypsochromen bzw. bathochromen substituentenbedingten Bandenverschiebungen führen kann (vgl. Lit. ^{69,12,23,54,70}).

5.2.2 Einfluß des δ -Substituenten auf die ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Heptamethincyanine 19a-g (Tab. 12) und exp. Teil) beweisen das Vorliegen von Farbstoffkationen mit C_{2v} -Symmetrie und all-trans-Konfiguration der Heptamethinkette in Lösung. So findet man für die Methylprotonen der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und der NCH_3 -Gruppen beider Indolenin-Endgruppen

nur jeweils ein Singulett bei ca. 1.6 bzw. 3.6 ppm. Die vicinalen Kopplungskonstanten aller Protonen der Heptamethinkette weisen die für eine trans-Kopplung übliche Größe von 13.5 - 14.0 bzw. 12.0 - 12.5 Hz auf (Tab. 12).

Der δ -ständige Pyridinring von 19g kann aus sterischen Gründen nur senkrecht zur Ebene der Heptamethinkette stehen, wie Betrachtungen von Molekülmodellen zeigen. Die magnetische Anisotropie des Pyridinrings hat zur Folge, daß die unmittelbar über diesem aromatischen Ring liegenden Methylprotonen von C-15 und C-16 im Vergleich zum unsubstituierten Farbstoff 19a um 0.21 ppm (1.61 $\rightarrow$ 1.40 ppm) diamagnetisch verschoben werden ⁹⁹⁾. Das Signal der Protonen an C-11 erleidet aus demselben Grunde ebenfalls eine diamagnetische Verschiebung derart, daß es nunmehr innerhalb des Aromaten-H-Multipletts zu liegen kommt und nicht mehr wie bei 19a davon deutlich getrennt erscheint (vgl. Tab. 12, Fußnote ^{c)}).

Im allgemeinen korrelieren die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Polymethinfarbstoffen recht gut mit den berechneten Elektronendichten an den Methinkohlenstoffatomen ^{62,82,100)}. Diese Elektronendichteverteilung läßt sich durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette stören. Diese Störungen sollten sich auf die chemischen Verschiebungen der Methinprotonen und Methinkohlenstoffatome auswirken.

Die in Tab. 12 zusammengestellten Daten lassen zwar einen gewissen Zusammenhang zwischen Substituentenkonstanten und Änderungen der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen des formal "para-ständigen" (durch fünf Bindungen von R getrennten) Wasserstoffatoms an C-10 erkennen, eine signifikante Hammett-Korrelation läßt sich jedoch nicht formulieren.

Tab. 12. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen der Methinprotonen der Heptamethincyanine $\underline{\underline{12a-g}}$ (δ in ppm, bezogen auf TMS als inneren Standard) und deren vicinale Kopplungskonstanten ($\underline{J}$ in Hz); Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid

Verb.	10-H	11-H	12-H	13-H	$\underline{J}_{10,11}$	$\underline{J}_{11,12}$	$\underline{J}_{12,13}$
$\underline{\underline{12a}}$ a)	6.29 (d)	7.88 (dd)	6.50 (dd)	7.74 (t)	14.0	12.5	12.0
$\underline{\underline{b}}$	6.30 (d)	8.11 (dd)	6.53 (d)	-	14.0	13.0	-
$\underline{\underline{c}}$	6.36 (d)	7.93 (dd)	6.58 (d)	-	13.0	13.0	-
$\underline{\underline{d}}$	6.55 (d)	8.01 (dd)	6.77 (d)	-	13.5	12.0	-
$\underline{\underline{e}}$	6.55 (d)	8.02 (dd)	6.82 (d)	-	14.0	12.0	-
$\underline{\underline{f}}$	6.59 (d)	7.97 (dd)	6.63 (d)	-	14.0	12.0	-
$\underline{\underline{g}}$	6.62 (d) ^{b)}	- c)	6.95 (d) ^{b)}	-	- b)	- b)	-

a) Die Methinsignale von $\underline{\underline{12a}}$ überschneiden sich teilweise, erscheinen jedoch in CDCl_3 als Lösungsmittel sauber voneinander getrennt.

b) Verbreitertes Signal, dessen Kopplungskonstante nicht genau bestimmt werden kann.

c) Signal liegt innerhalb des Aromatenmultipletts.

5.2.3 Einfluß der δ -Substituenten auf die ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Heptamethincyanine 19a-g sind in Tab. 13 zusammengestellt. Bei der Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren von 19 konnte von dem zugeordneten Spektrum des unsubstituierten Heptamethincyanins 19a ausgegangen werden ⁷⁰⁾. Mit Hilfe der durch die Substituenten R bewirkten Änderungen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen $\Delta_{13\text{C}}$ (kurz ^{13}C -SCS) der γ -substituierten Pentamethincyanine ³⁰⁾ und mittels off-resonance-Aufnahmen konnten die Signale aller Kohlenstoffatome der Farbstoffe 19a-g wie in Tab. 13 angegeben sicher zugeordnet werden. Das komplexe ^{13}C -NMR-Spektrum eines δ -substituierten Heptamethincyanins sei am Beispiel des δ -Ethoxyderivates 19b erläutert (Abb. 22).

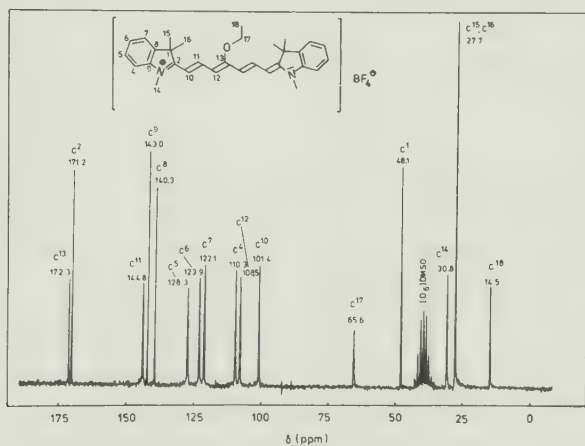


Abb. 22 ^{13}C -NMR-Spektrum von δ -Ethoxy-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (19b) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 20 MHz, auf die TMS-Skala bezogen

Tab. 13 ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Heptamethincyanine
19a-g in ppm, bezogen auf die TMS-Skala; Lösungsmittel [D_6]Dimethylsulfoxid

Verb.	C-1	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
<u>19a</u> ^{a)}	48.5	171.7	110.7	128.3	124.5	122.1	140.8	142.9	103.8	150.7	125.2
<u>b</u>	48.1	171.2	110.3	128.3	123.9	122.1	140.3	143.0	101.4	144.8	108.5
<u>c</u>	48.5	171.3	110.7	128.3	124.4	122.1	140.8	143.0	104.2	143.9	127.0
<u>d</u> ^{b)}	48.8	172.6	111.4	128.5	125.1	122.3	141.0	142.8	105.0	144.4	120.7
<u>e</u> ^{b)}	48.8	173.2	110.6	128.2	124.9	121.8	140.9	142.6	104.1	147.8	122.4
<u>f</u> ^{b)}	48.8	173.0	110.6	123.2	124.9	121.8	140.8	142.6	104.2	152.2	127.1
<u>g</u>	49.1	173.2	111.9	128.7	125.8	122.3	141.3	142.6	107.0	145.7	117.6

Verb.	C-13	C-14	C-15 C-16	Andere C
<u>19a</u> ^{a)}	155.7	31.0	27.0	
<u>b</u>	172.3	30.8	27.7	65.6(CH_2), 14.5(CH_3)
<u>c</u>	158.8	31.1	27.4	14.8(CH_3)
<u>d</u> ^{b)}	149.3	31.4	27.3	
<u>e</u> ^{b)}	145.2	30.8	26.5	
<u>f</u> ^{b)}	130.6	30.8	26.5	
<u>g</u>	151.7	31.9	26.9	141.5(C- α), 128.7 (C- β), 148.4(C- γ) (Pyridinring)

a) ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen von 1a nach Lit. 57).

b) Lösungsmittel CD_3CN , da sich der Farbstoff in [D_6]DMSO rasch zersetzt.

19b besitzt nach Ausweis seines ^{13}C -NMR-Spektrums 16 Sorten chemisch verschiedener Kohlenstoffatome. Bei tiefstem Feld erscheinen zwei Signale, die auch im off-resonance-Spektrum Singulett bleiben und auf Grund ihrer Lagen den Methinatomen C-2 und C-13 zukommen. Das intensivere Signal bei $\delta = 171.2$ ppm wird den beiden Atomen C-2 zugeordnet, das Signal bei $\delta = 172.3$ ppm verbleibt dann für C-13. Die Signale der Methinatome C-10 bis C-12 können mit Hilfe der ^{13}C -SCS der δ -Ethoxygruppe bestimmt werden (vgl. hierzu Lit ³⁰⁾). Die Lagen der restlichen Signale im Spektrum von 19 unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 19a ⁷⁰⁾ und können daher problemlos zugeordnet werden.

In Fortsetzung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an substituierten Polymethinen ³⁰⁾ wurde der Einfluß sowohl elektronenabgebender als auch elektronenanziehender δ -Substituenten R auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C-2 und C-10 bis C-13 der Heptamethincyanine 19a-g studiert.

Erwartungsgemäß ist der Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung des den Substituenten R tragenden Methinatoms C-13 am größten (Tab. 13). Je weiter die Methinkohlenstoffatome von R entfernt sind, desto schwächer wird ihre Signallage durch R beeinflusst, wie auch bei den γ -substituierten Pentamethincyaninen gefunden wurde ³⁰⁾. Der Absorptionsbereich der Atome C-13 der Heptamethine 19a-g ist jedoch deutlich kleiner als der der an R direkt gebundenen C-Atome γ -substituierter Pentamethine (41.4 gegenüber 52.4 ppm). Die Methinatome C-13 von 19a-g absorbieren außerdem bei durchweg höheren Feldern als die entsprechenden γ -C-Atome der Pentamethine. Die Atome C-13 von 19a-g sind im Gegensatz zu den an R direkt gebundenen C-Atomen der Pentamethine nicht "para-ständig" (d. h. nicht durch vier Bindungen voneinander getrennt) zu den terminalen, elektro-negativen N-Atomen der Endgruppen und werden folglich kaum

durch die von den N-Atomen ausgehenden konjugativen Effekte beeinflusst.

Sogar die chemischen Verschiebungen der Endgruppenatome C-4 bis C-9 der Heptamethine 19a-g unterliegen dem Einfluß des Substituenten R. So weisen die Atome C-6, die sich para-ständig zur Verknüpfungsstelle des Polymethinchromophors mit den Benzolringen befinden, immerhin einen substituentenbedingten Absorptionsbereich von 1.9 ppm auf. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil die C-6-Atome durch zehn (!) Bindungen vom Substituenten R entfernt sind. Es ist dies der am weitesten sich erstreckende Substituenteneinfluß, der ^{13}C -NMR-spektroskopisch bisher nachgewiesen wurde. Ähnlich weitreichende Substituenteneinflüsse wurden bei den γ -substituierten Pentamethinen ³⁰⁾ und bei 4-substituierten Biphenylen ¹⁰¹⁾ beobachtet.

13. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die genaue Konstitution der von Arnold beschriebenen ¹⁷⁾ Ausgangsverbindung 8 konnte durch spektroskopische Untersuchungen, vor allem mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, zweifelsfrei geklärt werden. Durch alkalische Hydrolyse ließ sich das 5-Dimethylamino-pentadien-2,4-al (8) in das Natriumsalz des bisher unbekannten α -Formylglutaconaldehyds (9) überführen.

Die Verbindungen 8 und 9 wurden auf ihre Eignung als Ausgangsprodukte für die Synthese der [4.2,2]Nonamethincyanine 15 hin untersucht. Dabei konnten alle sechs theoretisch möglichen synthetischen Zwischenstufen (vgl. die Schemata 1 und 2) gefaßt und charakterisiert werden.

Durch Reaktion des α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalzes 9 mit den heterocyclischen Quartärsalzen 10 im Verhältnis 1.5:1 ließen sich die ϵ -Formyl-hexamethinmerocyanine 11 darstellen. Die zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande, sowie die ausgeprägte negative Solvatochromie dieser Merocyanine konnte mit der starken Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur am elektronischen Grundzustand gedeutet werden. Die zu den Verbindungen 11 stellungsisomeren γ -Formyl-hexamethinmerocyanine 12 waren durch Hydrolyse aus den γ -Formylhexamethinhemicyaninen 16 isomerenfrei darstellbar. Die Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur am Grundzustand ist bei den Farbstoffen 12 wesentlich geringer als bei den isomeren Verbindungen 11.

Der Umsatz des α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalzes 9 mit den heterocyclischen Quartärsalzen 10a,f in Methanol führte zu den bisher unbekannten γ -Formyl-heptamethincyaninen 13. Bei Verwendung von Acetanhydrid als Reaktionsmedium konnte der γ -Acroleinyl-pentamethinfarbstoff 14c isoliert werden. Die Farbstoffe 14d und 14e ließen sich durch Umsatz von 9 mit 10d bzw. 10e in Pyridin darstellen. Als weitere Zwischenprodukte konnten die γ -Formyl-hexamethinhemicyanine 16 und die [3.2.2]Octamethincyanine 17 aus Verbindung 8 durch Kondensation mit den heterocyclischen Quartärsalzen 10 in Methanol bzw. Acetanhydrid dargestellt werden. Während sich die Hemicyanine 16 glatt zu den γ -Formyl-merocyaninen 12 hydrolysieren ließen, gelang dies im Fall der [3.2.2]Octamethincyanine 17 nicht. Elektronenspektroskopisch äußert sich der Einfluß der γ -Substituenten der dinuclearen Farbstoffe 13, 14, 16 und 17 durch eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande, was mit Hilfe des Kuhn'schen Elektronengasmodells organischer Farbstoffe qualitativ gedeutet werden konnte.

Mittels Vergleich der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der γ -Formyl-hexamethinhemicyanine mit denen der γ -Formyl-hexamethinoxonole und -thiaoxonole konnten die verwendeten Pirylo- und Thiapyrylo-Endgruppen in ihrer Basizität abgeschätzt und in die Brooker'sche Basizitätsreihe der N-heterocyclischen Endgruppen eingeordnet werden.

Durch Kondensation der Glutaconaldehyd-Derivate 24a-c, 41, 42 und 43 mit dem heterocyclischen Iminiumsalz 10a wurden die Heptamethincyanin-Farbstoffe 19 erhalten, welche in in δ -(oder meso-) Stellung der Heptamethinkette elektronenziehende und elektronenabgebende Substituenten tragen. Der Einfluß dieser Substituenten auf die Lage der längstwelligen UV/VIS-Absorptionsbande, sowie auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Heptamethinwasserstoff- und -kohlenstoffatome von 19 wurde untersucht. Der Einfluß der δ -Substituenten auf die Lichtabsorption läßt sich befriedigend mit den Hammett'schen σ_p -Werten korrelieren. Eine Abhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von den Substituentenkonstanten war zwar zu erkennen, doch ließ sich eine signifikante Hammett-Korrelation nicht formulieren.

Ausgehend von dem [1.1.1]Tetramethincyanin 5 und dem [2.2.2]Heptamethincyanin 6 konnte durch systematische vinyloge bzw. methinyloge Verlängerung der einzelnen Äste dieser Farbstoffe eine Reihe neuartiger trinuclearer Farbstoffe, das [3.3.1]Octamethin- (45), das [4.2.2]Nonamethin- (15) und das [3.3.3]Decamethincyanin 7, erstmals dargestellt werden. Ihre Konstitution wurde durch spektroskopische Untersuchungen, vor allem mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie gesichert. Anhand der Kopplungskonstanten aus den ^1H -NMR-Spektren ließ sich in jedem Fall auf eine all-trans-Konfiguration entlang den einzelnen Kettensegmenten der Farbstoffäste schließen. Im Gegensatz zu den unsymmetrischen trinuclearen Farbstoffen 15 und 45 kann bei dem [3.3.3]Decamethincyanin 7 NMR-spektroskopisch nicht zwischen den drei gleichlangen Ästen des Farbstoffs unterschieden werden.

Dies legt die Annahme einer C_3 -Symmetrie des Moleküls nahe.

Die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums beim Übergang vom [1.1.1]- zum [3.3.3]- bzw. vom [2.2.2]- zum [3.3.3]Polymethinfarbstoff beträgt 203 bzw. 120 nm und liegt damit in der Größenordnung des Vinylensprungs der dinuclearen Polymethincyanine. Die geringe Verschiebung des π - π^* -Absorptionsmaximums beim Übergang vom [3.3.1]- zum [3.3.3]- und vom [2.2.2]- zum [4.2.2]Polymethinfarbstoff durch Verlängerung eines Astes um eine Vinylgruppe legt den Schluß nahe, daß bei den symmetrischen trinuclearen Farbstoffen in einem schnellen Konformationsgleichgewicht jeweils einer der drei Äste stärker aus der Molekülebene herausgedreht ist. Die für die [2.2.2]- und [3.3.3]Polymethincyanine aus den NMR-Daten abgeleitete C_3 -Symmetrie ist demnach nur eine Folge des schnellen Konformationswechsels innerhalb der NMR-Zeitskala.

Durch Einsatz von substituierten Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen konnten einige der durchgeführten Reaktionen auch auf die Synthese der entsprechenden pyrylo- und thiapyryloanalogen Verbindungen übertragen werden.

B Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden auf dem KOFLER-Mikroheiztisch RCH (Fa. REICHERT, Wien) bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn R. PFEIFFER, Analytik Servicelabor des FB Chemie, Marburg, und dem Mikroanalytischen Laboratorium A. BERNHARD, Elbach, durchgeführt. Die Verbrennungen der Substanzen erfolgte wegen des Tetrafluoroboratgehaltes teilweise unter Zusatz von Vanadinpentoxid ¹⁰²⁾.

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten BECKMAN IR-20 A und PERKIN-ELMER 457 aufgenommen.

Die UV/VIS-Spektren wurden mit den Spektralphotometern BECKMAN DK-2A und Acta-III gemessen (Aufnahmebedingungen: Temperatur ca. 25 °C, Konzentration $1\text{-}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Schichtdicke 1,00 cm). Die verwendeten Lösungsmittel waren UVASOLE der Fa. MERCK oder Handelsprodukte, die nach den Vorschriften im HOUBEN-WEYL-MÜLLER ¹⁰³⁾ oder in Riddick, Bunger: Organic Solvents ¹⁰⁴⁾ gereinigt und getrocknet wurden.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten VARIAN XL-100, HA-100 und T-60 bei 100.1, 100 und 60 MHz aufgenommen. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) oder das mittlere Lösungsmittelsignal von [D₆]Dimethylsulfoxid benutzt. Die ermittelten Resonanzfrequenzen wurden mit $\delta_{\text{TMS}}([\text{D}_6]\text{DMSO}) = 2.50$ ppm auf die δ_{TMS} -Skala umgerechnet.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten VARIAN XL-100 und CFT-20 im Puls-Fourier-Transform-Verfahren bei 25.2 bzw. 20 MHz unter Protonenbreitbandentkopplung sowie off-resonance-Entkopplung aufgenommen. Nach einer Fourier-Analyse auf 8192 Datenpunkten bei einer Sweepbreite von 5000 Hz (XL-100) und 4000 Hz (CFT-20) betrug der maximale Meßfehler in den Resonanzfrequenzen ± 1.22 Hz

bzw. ± 0.98 Hz oder ± 0.05 ppm. Maximal 174000 Interferogramme wurden akkumuliert. Der Pulswinkel betrug im Durchschnitt etwa 50° . Die Aquisitionszeit dauerte 0.7-0,8 s (XL-100) bzw. 1.0 s (CFT-20). Die ^2H -Resonanz des Lösungsmittels diente zur internen Feld-Frequenzstabilisierung. Als Lösungsmittel wurden CD_3CN und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ verwendet und deren mittlere Lösungsmittelsignale bei $\delta_{\text{TMS}}(\text{CD}_3\text{CN}) = 0.2 \text{ ppm}^{105}$ und $\delta_{\text{TMS}}([\text{D}_6]\text{DMSO}) = 39.60 \text{ ppm}$ als innere Standards benutzt. Die ermittelten Resonanzfrequenzen wurden auf die TMS-Skala umgerechnet. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät VARIAN-MAT CH-7 bei 70 eV aufgenommen.

Zur dünnsschichtchromatographischen Reinheitsprüfung dienten DC-Katen "Riedel" (Kieselgel SI F).

Die Gesamtmenge der bei Heiextraktionen verwendeten Lösungsmittelgemische setzt sich aus den in den nachgestellten Klammern angegebenen Teilmengen (ml) zusammen.

2. Beschreibung der Versuche

2.1 Ausgangsverbindungen

2.1.1 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8)

Zu 70 g (0.95 mol) N,N-Dimethylformamid in 45 ml Chloroform werden unter Kühlen und Rühren 48.2 g (0.32 mol) Phosphoroxidtrichlorid in 50 ml Chloroform getropft. Nach Abkühlen auf -10°C tropft man 12.8 g (0.90 mol) des 1,3-Bisdimethylaminobut-1-ens 20 ¹⁰⁶ in 20 ml Chloroform zu. Dabei soll die Reaktionstemperatur -5°C nicht übersteigen. Unter Rühren läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine weitere Stunde. Am nächsten Tag werden 200 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung bei 0°C zugetropft und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren der anorganischen Salze schüttelt man die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml Chloroform aus und trocknet die organische Phase mit Kaliumcarbonat. Nach

Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 60 ml Ethanol umkristallisiert. Man erhält 7.33 g (53 %) violette glänzende Kristalle vom Schmp. 159-160 °C (Lit. ¹⁶⁾ 159-160.5 °C).

$C_8H_{11}NO_2$ (153.2) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14
Gef. C 62.82 H 7.34 N 9.18

IR (KBr): 1630(C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 396 nm (4.63).- 1H -NMR-([D₆]DMSO): δ = 3.11 (s; 3H, NCH₃), 3.31 (s; 3H, NCH₃), 7.04 (dd, $J_{4,5}$ = 11 Hz, $J_{3,4}$ = 14 Hz, 4-H), 7.46 (d, $J_{3,4}$ = 14 Hz; 1H, 3-H), 8.04 (d, $J_{4,5}$ = 11 Hz; 1H, 5-H), 9.3 (s; 1H, CHO) und 9.6 ppm (s; 1H, CHO).- ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): δ = 38.6 (q; N(CH₃)₂), 46.0 (q; N(CH₃)₂), 166.5 (d; C-5), 102.5 (d; C-4), 154.4 (d; C-3), 118.3 (s; C-2), 189.0 (d; CHO) und 189.1 ppm (d; CHO).- MS (70 eV): m/e = 153 (100 %, M⁺).

2.1.2 α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (9)

2.00 g (50.00 mmol) Natriumhydroxid werden in 200 ml Ethanol gelöst, mit 7.66 g (50.00 mmol) 5-Dimethyl-amino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) versetzt und unter Rückfluß erhitzt bis kein Dimethylamingeruch mehr nachzuweisen ist. Die ethanolische Lösung wird auf ca. 50-60 ml eingeeengt und das Natriumslz durch Zusatz von Chloroform ausgefällt; Ausbeute: 7.83 g (99 %). Nach Umkristallisation aus Wasser/Aceton/Chloroform schmelzen die feinen, schwachgelben Nadeln bei 259-260 °C.

$Na[C_6H_5O_3]$ 1/2H₂O (157.1) Ber. C 45.57 H 3.79
Gef. C 45.83 H 3.49

IR (KBr): 1665 cm⁻¹ (C=O).- 1H -NMR (CD₃OD): δ = 7.07 (dd, $J_{3,4}$ = 16 Hz, $J_{4,5}$ = 8 Hz; 1H, 4-H), 7.53 (d, $J_{3,4}$ = 16 Hz; 1H, 3-H), 9.00 (s; 2H, CHO) und 9.24 ppm (d, $J_{4,5}$ = 8 Hz; 1H, CHO).- ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): δ = 188.3 (d; 2C, C-1, C-6), 114.7 (s; C-2), 147.6 (d; C-3), 119.1 (d; C-4) und 194.8 ppm (d; C-5).

2.1.3 3-substituierte 5-Methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-Salze (24a-c) (Vgl. Lit. ¹⁸⁾),

2.1.4 1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten (43) Vgl. Lit. ⁷¹⁾.

2.1.5 2-Brom-glutaconaldehyddianil-hydrochlorid (39)

0.26 g (2.00 mmol) Anilin-hydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit der Hälfte dieses Volumens an Ethanol und mit 0.37 g (1.00 mmol) 2-Brom-1,1,3,5,5-pentaethoxy-pentan ⁷¹⁾ versetzt. Nach 12 h rühren werden die ausgefallenen rotvioletten Nadeln abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,25 g (72 %), Schmp. 120 °C. Die Substanz ist NMR-spektroskopisch einheitlich und wird ohne weitere Reinigung bei der Synthese von 40 eingesetzt.

Das entsprechende Hydrobromid ist auf anderem Wege zugänglich ⁷⁴⁾:

2.1.6 3-Methylglutaconaldehyddianil-hydrochlorid (42) (Vgl. Lit. ⁷³⁾)

2.1.7 3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetramethoxy-pentan-3-ol (18) Vgl. Lit. ¹⁶⁾

2.1.8 Heterocyclische N-Alkyl-immonium-tetrafluoroborate (10) Vgl. Lit. ^{13,29,42)}

2.1.9 Pyrylium- und Thiapyrylium-Salze (25-28) Vgl. Lit. ⁴⁴⁻⁴⁸⁾

2.2 8-Formyl-hexamethinmerocyanine

2.2.1 1,3,3-Trimethyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-indolenin (11a)

1.48 g (10.0 mmol) α-Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (9) werden mit 1.96 g (7.50 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat (10a) in 150 ml Methanol 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird das Methanol

bei 30 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhält 0.75 g (35 %) eines schwarzen amorphen Pulvers. Nach Heißextraktion mit Diethylether erhält man 0.17 g (8 %) blau-graue, metallisch glänzende Kristalle, die nach Trocknung (40 °C/0.1 Torr) ber P₄O₁₀ bei 202-203 °C schmelzen und bei 170 °C Badtemperatur/0.01 Torr sublimieren.

C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	(281.3)	Ber.	76.78	H	6.75	N	4.97
		Gef.	76.48	H	6.80	N	4.80

IR (KBr): 1593 cm⁻¹ (C=O).- UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 556 nm (4.42).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.65 (s; 2H, CHO), 7.0-8.0 (m; 7H, Aromaten-H, 11-H, 12-H und 13-H), 6.10 (d, J_{10,11} = 15 Hz; 1H, 10-H), 3.52 (s; 3H, NCH₃) und 1.64 ppm (s; 6H, C(CH₃)₂).- MS (70 eV): m/e = 28. (96 %, M⁺).

2.2.2 3-Methyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)benzo-selenazolin (11b)

1.04 g (7.00 mmol) α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (9), gelöst in 50 ml Methanol, werden mit 1.36 g (5.00 mmol) 2,3-Dimethyl-benzoselenazolium-tetrafluoroborat (10b), gelöst in 100 ml Methanol, versetzt und 36 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert. Rohausb. 0.68 g (42 %). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man silbergraue glänzende Kristalle vom Schmp. 218.5 °C.

C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ Se	(318.2)	Ber.	C	56.61	H	4.12	N	4.40
		Gef.	C	56.49	H	3.93	N	4.51

IR (KBr): 1585 cm⁻¹ (C=O).- UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg) = 562 nm (5.11).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.87 (s; 3H, NCH₃), 6.69 (d, J_{10,11} = 12.6 Hz; 1H, 10-H), 7.3-8.1 (m; 7H, Aromaten-H, 11-H, 12-H und 13-H) und 9.41 ppm (s; 2H, CHO).- MS (70 eV): m/e = 319 (100 %, M+1)^{a)} und 318 (27 %, M⁺).

a) Bedingt durch das Isotopenverhältnis des Selen ist der (M+1)-Peak intensiver als der M⁺-Peak.

2.2.3 3-Methyl-2-(5,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-benzothiazolin (11c)

1.04 g (7.00 mmol) α -Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (9) gelöst in 50 ml Methanol werden mit 1.26 g (5.00 mmol) 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat (10c), gelöst in 100 ml Methanol, 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält graue Kristalle vom Schmp. 192-193 °C. Ausb.: 40 mg (3 %).

$C_{15}H_{13}NO_2S$	(271.3)	Ber.	C	66.39	H	4.83	N	5.16
		Gef.	C	65.31	H	4.74	N	5.12

IR (KBr): 1590 cm^{-1} (C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 556 (4.72).- 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 3.83 (s; 3H, NCH_3), 6.76 (d, $J_{10,11}$ = 12.6 Hz; 1H, 10-H), 7.3-8.2 (m; 7H, Aromaten-H, 11-H, 12-H und 13-H) und 9.45 ppm (s; 1H, CHO).- MS (70 eV): m/e = 271 (91 %, M^+).

2.3 γ -Formyl-hexamethinmerocyanine

2.3.1 1,3,3-Trimethyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-indolenin (12a)

Eine Suspension von 0.80 g (2.00 mmol) 1-Dimethylamino-6-(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-4-formyl-hexamethinium-tetrafluoroborat (16a) in 100 ml Wasser wird mit Diethylether perforiert. Die im Extraktionskolben abgeschiedenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Diethylether heißextrahiert. Man erhält 0.40 g (71 %) violett schimmernde Kristalle. Schmp. 169-169 °C.

$C_{18}H_{19}NO_2$	(281.3)	Ber.	C	76.78	H	6.75	N	4.97
		Gef.	C	76.87	H	6.81	N	5.11

IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 481 nm (4.70).- 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 9.58 (d, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 15-H), 9.53 (d, $J_{13,16}$ = 2 Hz; 1H, 16-H), 6.26 (d, $J_{10,11}$ = 14 Hz; 1H, 10-H), 7.91 (d, $J_{10,11}$ = 14 Hz; 1H, 11-H), 7.79 (dd, $J_{13,14}$ = 13 und $J_{13,16}$ = 2 Hz; 1H,

13-H), 6.96-7.52 (m; 5H, Aromaten-H, 14-H), 3.53 (s; 3H, NCH₃) und 1.63 ppm (s; 6H, C(CH₃)₂).- MS (70 eV): m/e = 281 (100 %, M⁺).

2.3.2 3-Methyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-benzoselenazolin (12b)

0.90 g (2.10 mmol) 1-Dimethylamino-6-(3-methyl-benzoselenazolin-2-yl)-4-formyl-hexamethinium-tetrafluoroborat (16b) werden wie unter 2.3.1 beschrieben umgesetzt. Man erhält rotbraune Kristalle. Schmp. 190-191 °C.

C₁₅H₁₃NO₂Se (318.2) Ber. C 56.61 H 4.12 N 4.40
Gef. C 56.40 H 4.15 N 4.40

IR (KBr): 1675 cm⁻¹ (C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ε) = 499 (4.72).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.72 (s; 3H, NCH₃), 7.10-7.95 (m; 5H, Aromaten-H, 11-H) 6.69 (d, J_{10,11} = 13.0; 1H, 10-H), 7.60 (dd, J_{13,14} = 16 Hz, J_{13,16} = 1.8 Hz; 1H, 13-H), 6.87 (dd, J_{13,14} = 16 Hz, J_{14,15} = 8 Hz; 1H, 14-H), 9.51 (d, J_{13,16} = 1.8 Hz; 1H, 16-H) und 9.52 ppm (d, J_{14,15} = 8 Hz; 1H, 15-H.- MS (zO eV): m/e = 319 (63 %, M+1)^{a)} und 318 (13 %, M⁺).

a) Bedingt durch das Isotopenverhältnis des Selens ist der (M+1)-Peak größer als der M⁺-Peak.

2.3.3 3-Methyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-benzothiazolin (12c)

0.68 g (1.76 mmol) 1-Dimethylamino-6-(3-methyl-benzothiazolin-2-yl)-4-formylhexamethinium-tetrafluoroborat (16c) werden wie unter 2.3.1 beschrieben umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man violette Nadeln. Schmp. 191-192° C.

C₁₅H₁₃NO₂S (271.3) Ber. C 66.39 H 4.83 N 5.16
Gef. C 65.13 H 4.78 N 5.01

IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max}
 (log ϵ) = 497 (4.81).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.75
 (s; 3H, NCH_3), 6.53 (d, $\text{J}_{10,11}$ = 14 Hz, 1H, 10-H),
 6.83 (dd, $\text{J}_{13,14}$ = 15 Hz, $\text{J}_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 14-H),
 7.1-8.0 (m; 6H, Aromaten-H, 11-H, 13-H), 9.43 (d,
 $\text{J}_{13,16}$ = 1.8 Hz; 1H, 16-H) und 9.50 ppm (d, $\text{J}_{14,15}$ =
 8 Hz; 1H, 15-H).- MS (70 eV): m/e = 271 (98 %, M^+).

2.3.4 1-Ethyl-2-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)- dihydrochinolin (12d)

0.79 g (2.00 mmol) 1-Dimethylamino-6-(1-ethyl-1,2-di-
 hydrochinolin-2-yl)-4-formylhexamethinium-tetrafluoro-
 borat (16d) werden wie unter 2.3.1 beschrieben umge-
 setzt. Nach Heißextraktion mit Diethylether erhält man
 grüne, metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 204-205 $^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	(279.3)	Ber.	C	77.39	H	6.13	N	5.02
		Gef.	C	77.15	H	6.12	N	5.17

IR (KBr): 1625 cm^{-1} (C=O).- UV/VIS (Methanol): λ_{max}
 (log ϵ) = 538 (4.44).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.60
 (t; 3H, NCH_2CH_3), 4.45 (q; 2H, NCH_2CH_3), 6.61 (d, $\text{J}_{10,11}$
 = 14.0 Hz; 1H, 10-H), 6.80 (dd, $\text{J}_{13,14}$ = 15.0 Hz, $\text{J}_{14,15}$
 = 8.0 Hz; 1H, 14-H), 7.3-7.9 (m; 8H, Aromaten-H, 11-H
 und 13-H), 9.53 (d, $\text{J}_{13,16}$ = 1.8 Hz; 1H, 16-H) und
 9.50 ppm (d, $\text{J}_{14,15}$ = 8 Hz; 1 Hz, 15-H).- MS (70 eV):
 m/e = 279 (77 %, M^+).

2.4 γ -Formyl-hexamethinoxonole und-thiaoxonole

2.4.1 4-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-2,6-diphenyl- thiapyran (32)

0.5 g (1.00 mmol) 1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenyl-thia-
 pyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-perchlorat (31) werden
 mit einer Mischung aus Wasser, Methanol und Dichlormethan
 (15:15:10), der 0.07 g Kaliumcarbonat zugesetzt sind,

heißextrahiert. Man erhält 0.25 g (67 %) violette Kristalle. Schmp. 220-221 °C.

$C_{24}H_{18}O_2S$ (370.5) Ber. C 77.81 H 4.90
Gef. C 77.90 H 4.86

IR (KBr): 1685 cm^{-1} (C=O), 1670 cm^{-1} (C=O).-

UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 517 nm (4.96), sehr breite Bande.- 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 6.94 (d, $J_{10,11}$ = 13.7 Hz, 1H, 10-H), 7.08 (dd, $J_{13,14}$ = 16 Hz, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 14-H, 7.4-8.1 (m; 15H, Aromaten-H, 13-H), 8.26 (d, $J_{10,11}$ = 13.7 Hz; 1H, 11-H), 9.56 (d, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 15-H) und 9.64 ppm (d, $J_{13,16}$ = 1.9 Hz; 1H, 16-H).- MS (70 eV): m/e = 370 (84.8 %, M^+).

2.4.2 4-(3,5-diformyl-pentadien-2,4-yliden)-2,6-diphenylpyran (30)

0.48 g (1.00 mmol) 1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenylpyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-perchlorat (29) werden wie unter 2.4.1 beschrieben umbesetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0.20 g (54 %). Nach Umkristallisation aus Dimethylsulfoxid/Methanol schmilzt das violett-braune amorphe Pulver bei 217 °C (Zers.).

$C_{24}H_{18}O_3$ (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12
Gef. C 81.48 H 5.12

IR (KBr): 1675 (C=O), 1645 (C=C).- UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 517 nm (4.68) (sehr breite Bande).- 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 6.61 (d, $J_{10,11}$ = 14 Hz; 1H, 10-H), 7.06 (dd, $J_{13,14}$ = 16 Hz, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 14-H), 7.3-8.4 (m; 14 H, Aromaten-H, 11-H und 13-H), 9.56 (d, $J_{14,15}$ = 8 Hz, 1H, 15-H) und 9.60 ppm (s; 1H, 16-H). MS (70 eV): m/e = 354 (59.7 %, M^+).

2.5 γ -Formyl-hexamethinhemicyanine

2.5.1 1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (16a)

1.36 g (5.00 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat (10a) werden mit 0.77 g (5.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) in 20 ml wasserfreiem Methanol 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 30 min bei -20 °C wird abgesaugt. Ausbeute: 1.00 g (55 %) goldgrüne Kristalle, die nach Umkristallisation aus wasserfreiem Methanol und Trocknen über P_2O_{10} bei 80 °C/3 Torr bei 219-221 °C schmelzen.

$[C_{20}H_{25}N_2O]BF_4$	(396,2)	Ber.	C	60.62	H	6.36	N	7.07
		Gef.	C	60.13	H	6.26	N	7.05

UV/VIS (Methanol) λ_{max} (log ϵ) = 537 nm (4.97).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.68 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 3.36 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.50 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.68 (s; 3H, NCH_3), 6.76 (d, $J_{10,11}$ = 15 Hz; 1H, 10-H), 7.1-7.7 (m; Aromaten-H, 14-H), 7.99 (d, $J_{13,14}$ = 10.2 Hz; 1H, 13-H), 8.10 (d, $J_{10,11}$ = 15 Hz; 1H, 11-H), 8.23 (d, $J_{14,15}$ = 12.7 Hz; 1H, 15-H) und 9.77 ppm (s; 1H, CHO).

2.5.2 1-Dimethylamino-4-formyl-6-(3-methyl-benzoselenazol-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (16b)

1.22 g (8.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8), gelöst in 35 ml wasserfreiem Methanol, werden mit 2,3-Dimethyl-benzoselenazolium-tetrafluoroborat (10b), gelöst in 30 ml wasserfreiem Methanol, versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt; Ausbeute 1.60 g (74 %). Nach Umkristallisieren des dünnstschichtchromatographisch einheitlichen Farbstoffs aus wasserfreiem Acetonitril erhält man violettblaue Kristalle; Schmp. 167.5-168 °C.

$[C_{17}H_{19}ON_2Se]BF_4$	(433.1)	Ber.	C	47.10	H	4.42	N	6.46
		Gef.	C	47.16	H	4.42	N	6.57

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 548 nm (4.82).-

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.29 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.42 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.95 (s; 3H, NCH_3), 6.94 (dd; 1H, $\text{J}_{13,14} = 11$, $\text{J}_{14,15} = 13$ Hz; 1H, 14-H) 7.3-8.3 (m; 7H, Aromaten-H, 11-H, 13-H und 15-H) und 9.66 ppm (s; 1H, CHO).

2.5.3 1-Dimethylamino-4-formyl-6-(3-methyl-benzothiazol-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (16c)

Eine Lösung von 2.30 g (1.50 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) in 10 ml wasserfreiem Methanol wird mit einer Lösung von 0.25 g (1.00 mmol) 2.3-Dimethyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Methanol versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird auf 0 °C abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, aus 50 ml wasserfreiem Ethanol umkristallisiert und mit wasserfreiem Dichlormethan heißextrahiert; Ausbeute 0.20 g (52 %). Braune Kristalle vom Schmp. 178-178.5 °C.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{S}]\text{BF}_4$	(386.1)	Ber.	C	52.85	H	4.96	N	7.25
		Gef.	C	52.98	H	5.03	N	7.10

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 542 nm (4.87).-

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.25 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.41 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.99 (s; 3H, NCH_3), 6.84 (dd, $\text{J}_{13,14} = 12$, $\text{J}_{14,15} = 14$ Hz; 1H, 14-H), 7.3-8.2 (m; 8H, Aromaten-H, 10-H, 11-H, 13-H und 15-H) und 9.61 ppm (s; 1H, CHO).

2.5.4 1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1-ethyl-chinolin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (16d)

0.77 g (5.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) und 1.30 g (5.00 mmol) 1-Ethyl-2-methyl-chinolinium-tetrafluoroborat (10d) werden mit 25 ml wasserfreiem Methanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf 0 °C wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 1.11 g (56 %). Nach Heißextraktion mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan schmelzen die metallisch glänzenden, blaugrauen Kristalle bei 220 °C (Zers.).

$[C_{20}H_{23}N_2O]BF_4$ (394.2) Ber. C 60.93 H 5.88 N 7.11
Gef. C 60.67 H 5.65 N 6.93

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 586 nm (4.87).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 3.23 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.41 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.99 (s; 3H, NCH_3), 6.84 (dd, $J_{13,14}$ = 11, $J_{14,15}$ = 13 Hz; 1H, 14-H), 7.7-8.5 (m; 8H, Aromaten-H, 10-H 11-H, 13-H und 15-H) und 9.48 ppm (s; 1H, CHO).

2.5.5 1-Dimethylamino-4-formyl-6-(1-methyl-chinolin-2-yl)hexamethinium-tetrafluoroborat (16e)

0.77 g (5.03 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) und 1.23 g (5.00 mmol) 1,2-Dimethyl-chinolinium-tetrafluoroborat (10e) werden in 20 ml wasserfreiem Methanol 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf 0 °C wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und zweimal mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan/Diethylether (20:10:10) heißextrahiert. Man erhält 0.56 g (34 %) graugoldene, schuppige Kristalle vom Schmp. 204 °C.

$[C_{19}H_{21}N_2O]BF_4$ (380.2) Ber. C 60.02 H 5.57 N 7.37
Gef. C 59.82 H 5.51 N 7.57

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 553 nm (4.76).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 3.24 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.34 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 4.22 (s; 3H, NCH_3), 6.65 (dd, $J_{13,14}$ = 13.3 Hz, $J_{14,15}$ = 11.5 Hz; 1H, 14-H), 7.5-8.6 (m; 10H, Aromaten-H, 10-H 11-H, 13-H und 15-H) und 9.50 ppm (s; 1H, CHO).

2.6 γ -Formyl-hexamethinhemioxonole und -thiaoxonole

2.6.1 1-Dimethylamino-6-(4,6-diphenyl-pyran-2-yl)-4-formyl-hexamethinium-tetrafluoroborat (35)

0.77 g (5.03 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) und 1.68 g (5.00 mmol) 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat (25) werden in 40 ml wasserfreiem Methanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Diethyl-

ether gewaschen; Rohausbeute 2.00 g (85 %). Nach Heißextraktion mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan (30:20) und wasserfreiem Methanol/Dichlormethan/Acetonitril (30:20:20) erhält man feine goldgrne Kristalle vom Schmp. 215-216 °C.

$[C_{26}H_{24}NO_2]BF_4$	(469.29)	Ber.	C	66.54	H	5.15	N	2.98
		Gef.	C	66.69	H	5.31	N	3.10

UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 643.5 nm (4.73).

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 3.29 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 3.43 (s; 3H, $N(CH_3)_2$), 7.4-8.3 (m; 17H, Aromaten-H, 10-H, 11-H, 13-H, 14-H und 15-H) und 9.58 ppm (s; 1H, 16-H).

2.6.2 1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenyl-pyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-perchlorat (29)

0.77 g (5.03 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) und 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat (26) werden wie unter 2.6.1 beschrieben umgesetzt. Rohausbeuten 1.87 g (77 %). Nach Heißextraktion mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan (20:10) erhält man feine grüne Kristalle vom Schmp. 226.5 °C; Ausbeute 1.12 g (46 %)

$[C_{26}H_{24}NO_2]ClO_4$	(481.9)	Ber.	C	64.93	H	5.02	N	2.91
		Gef.	C	64.70	H	4.90	N	3.01

UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 613 nm (4.85).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 9.71/9.46 (s/s; 1H/1H, 16-H/16-H), 3.50/3.38 (s/s; 3H/3H, $N(CH_3)_2$ / $N(CH_3)_2$) und 3.44/3.32 ppm (s/s; 3H/3H, $N(CH_3)_2$ / $N(CH_3)_2$). Isomerengemisch im Verhältnis 1:1, alle anderen Signale fallen in den Bereich von 6.75-8.65 ppm und können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

2.6.3 1-Dimethylamino-6-(2,6-diphenyl-thiapyran-4-yl)-4-formyl-hexamethinium-perchlorat (31)

0.77 g (5.03 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) werden mit 1.81 g (5.00 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat (28) in 25 ml wasserfreiem Methanol, wie unter 2.6.1 beschrieben, umgesetzt; Rohausbeute: 1.83 g (73 %). Nach zweimaliger Heißextraktion mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan (40:20) erhält man feine grüne Kristalle vom Schmp. 240 °C.

[C₂₆H₂₄NOS]ClO₄ (498.0) Ber. C 62.71 H 4.85 N 2.81
Gef. C 62.59 H 5.00 N 3.00

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 647 nm (4.88),
¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.42 (s; 3H, N(CH₃)₂), 3.54 (s; 3H, N(CH₃)₂), 7.15 (d, $J_{10,11}$ = 14 Hz; 1 H, 10-H), 7.2-8.6 (m, 16 H, Aromaten-H, 11-H, 13-H, 14-H und 15-H) und 9.79 ppm (s; 1H, 16-H).

2.7 γ -(3-Acroleinyl)pentamethincyanine

2.7.1 Bis(3-methyl-benzothiazol-2-yl) γ -(3-acroleinyl)penta-methinium-tetrafluoroborat (14c)

Eine Lösung von 4.15 g (16.5 mmol) 2.3-Dimethyl-benzo-thiazolium-tetrafluoroborat (10c), 0.82 g Natriumacetat und 0.74 g (5.00 mmol) Natriumsalz des α -Formylglutacondialdehyds (9) in 30 ml Acetanhydrid werden 2.5 h bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C gerührt. Danach wird 3 h auf 0 °C abgekühlt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether, Wasser, wenig Ethanol und Diethylether gewaschen. Rohausbeute 0.70 g (36 %). Nach Heißextraktion mit 80 ml Diethylether/Aceton (5:3) erhält man einen olivgrünen Rückstand in der Extraktionshülse. Dieser wird mit Dichlormethan heißextrahiert. Nach langsamem Abkühlen erhält man nach Filtrieren des Niederschlags und Trocknen über P₄O₁₀ im Vakuum 36 mg (7 %) eines gelbgrünen Pulvers, das dünnschichtchromatographisch einheitlich war (Laufmittel: Benzol/Methanol 1:1) und einen Schmp. von 225 °C aufweist.

$[C_{24}H_{21}N_2O_2S]BF_4$ (504.3) Ber. C 57.10 H 4.16 N 5.56
Gef. C 56.04 H 4.16 N 5.66

UV/VIS (Methanol) $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 630 nm (4.97).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 4.00 (s; 6H, N-CH₃), 6.50

(dd, $J_{13,14}$ = 15 Hz, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, 14-H), 6.90

(d, $J_{10,11}$ = 14 Hz; 1H, 10-H), 7.3-8.1 (m; 11H, Aromaten-H, 11-H und 13-H) und 9.6 ppm (d, $J_{14,15}$ = 8 Hz; 1H, CHO).

2.7.2 Bis(1-ethyl-chinolin-2-yl)- γ -(3-acroleinyl)
pentamethinium-tetrafluoroborat (14d)

0.77 g (5.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) werden mit 2.59 g (10.00 mmol) 1-Ethyl-2-methyl-chinolinium-tetrafluoroborat (10d) in 20 ml wasserfreiem Pyridin 1 h auf 83 °C erhitzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird abgesaugt. Ausbeute 0.91 g (35 %). Nach Hei β extraktion mit wasserfreiem Methanol/Dichlormethan (15:15) erh $\ddot{a}$ lt man feine goldene schuppige Kristalle vom Schmp. 296-298 °C.

$[C_{30}H_{29}N_2O]BF_4$ (520.4) Ber. C 69.24 H 5.62 N 5.38
Gef. C 68.10 H 5.45 N 5.40

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 630 nm (5.03).-

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.51 (t; 6H, N-CH₂-CH₃), 4.75

(q; 4H, N-CH₂-CH₃), 7.4-8.4 (m; 18H, Aromaten-H und Methin-H) und 9.70 ppm (s; 1H, CHO).

2.7.3 Bis(1-methyl-chinolin-2-yl)- γ -(3-acroleinyl)
pentamethinium-tetrafluoroborat 14e

0.765 g (5.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) werden mit 8.45 g (10.00 mmol) 1,2-Dimethyl-chinolinium-tetrafluoroborat (10e) wie unter 2.7.2 beschrieben umgesetzt; Rohausbeute 0.29 g (11.8 %). Nach Hei β extraktion mit Methanol/Dichlormethan (10:20) mit Methanol/Dichlormethan/Tetrachlorkohlenstoff (20:10:10) erh $\ddot{a}$ lt man dunkelgr $\ddot{u}$ ne schuppige Kristalle vom Schmp. 257-259 °C (Zers.).

$[C_{28}H_{25}N_2O]BF_4$ (492.3) Ber. C 68.31 H 4.91 N 5.69
Gef.^{a)} C 66.83 H 4.88 N 6.01

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) = 628 (-)^{a)}.

¹H-NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 4.06 (s; 3H, NCH_3), 7.3-8.4 (m; 18H, Aromaten-H und Methin-H) und 4.59 ppm (s; 1H, CHO).

a) Der Farbstoff ergab, obwohl dünnschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch einheitlich, keine korrekte CHN-Analyse. Ein Extinktionskoeffizient wird daher nicht angegeben.

2,8 γ -substituierte Heptamethincyanine

2.8.1 γ -Formylbis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl) heptamethinium-tetrafluoroborat (13a)

5.22 g (20.00 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat (10a) und 1.48 g (10.00 mmol) 2-Formylglutaconaldehyd-natriumsalz (9) werden in 70 ml Methanol 72 h bei Raumtemp. gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Rohausbeute 3.90 g (74 %) und 8 h mit Diethylether heißextrahiert. Nach Umkristallisation aus Methanol schmelzen die grünen Kristalle bei 227.5 °C.

$[C_{30}H_{33}N_2O]BF_4$ (524.4) Ber. C 68.71 H 6.34 N 5.34
Gef. C 68.55 H 6.06 N 5.25

IR (KBr): 1653 cm^{-1} (C=O).- UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ ($\lg \epsilon$) 687 nm. (5.01).- ¹H-NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.71 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 1.75 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 3.70 (s; 3H, NCH_3), 3.87 (s; 3H, NCH_3) 6.67 (d, $J_{10',11'} = 14$ Hz, 1H, 10'-H), 6.96 (d, $J_{10,11} = 14$ Hz; 1H, 10-H), 7.2-8.4 (m; 12H Aromaten-H, 11-H, 13-H, 12'-H und 11'-H) und 9.71 ppm (s; 1H, CHO).- ¹³C-NMR-($[D_6]$ DMSO): δ = siehe Tab. 8 (S. 68).

2.8.2 Bis(5-chlor-1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-γ-formyl-heptamethinium-tetrafluoroborat (13f)

0.74 g (5.00 mmol) α-Formyl-glutaconaldehyd-natriumsalz (9) werden in 30 ml Methanol und 2.86 g (10.00 mmol) 5-Chlor-1,2,3,3-tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat (10f) in je 50 ml Methanol getrennt gelöst, zusammengegeben und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird abgesaugt, Rohausbeute 2.24 g (76 %). Nach zweimaliger Heißeextraktion mit Acetonitril schmelzen die grünen Kristalle bei 275-276 °C (Zers.).

$[C_{30}H_{31}N_2OCl]BF_4$ (593.3) Ber. C 60.73 H 5.27 N 4.72
Gef. C 60.48 H 5.09 N 4.98

UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 691 nm (4.92).-

1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 1.69 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 1.73 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 3.64 (s; 3H, 14-H), 3.84 (s; 3H, 14'-H), 6.60 (d, $J_{10',11'} = 14.4$ Hz; 1H, 10'-H), 6.92 (d, $J_{10,11} = 14.3$ Hz; 1H, 10-H), 7.3-8.4 (m; 10H, Aromaten-H, 11-H, 11'-H, 12'-H, 13-H) und 9.73 ppm (s; 1H, CHO).

2.8.3 γ-Brombis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (40)

1.82 g (5.00 mmol) 2-Brom-glutaconaldehyddianilhydrochlorid 39, 2.71 g (10.00 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat und 0.82 g (10.00 mmol) Natriumacetat werden in 20 ml Acetanhydrid 15 min bei 100 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 150 ml 5proz. wässriger Natriumtetrafluoroborat-Lösung 6 h gerührt und der ausgefallene Niederschlag mit Methanol und Dichlormethan heißeextrahiert. Ausbeute: 0.32 g (11 %) goldene Kristalle. Schmp. 190.5-191.5 °C.

[C₂₉H₃₂N₂Br]BF₄ (575.9) Ber. C 60.55 H 5.60 N 4.86
Gef. C 60.51 H 5.53 N 4.93

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 734 nm (5.36).-
¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s; 6H, C(CH₃)₂), 1.67
(s; 6H, C(CH₃)₂), 3.56 (s; 3H, 14'-H), 3.74 (s; 3H,
14-H), 6.06 (d, $J_{10',11'}$ = 12.9 Hz; 1H, 10'-H), 6.71
(dd, $J_{12',13'}$ = 12 Hz, $J_{11',12'}$ = 12 Hz; 1H, 12'-H),
6.75 (d, $J_{10,11}$ = 15 Hz; 1H, 10-H) und 7.1-8.1 ppm
(m; 11H, Aromaten-H, 11-H, 11'-H und 13-H).

2.9 Trinucleare Farbstoffe

2.9.1 [3.2.2]Octamethincyanine

2.9.1.1 1-Dimethylamino-6,8-bis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium-bistetrafluoroborat(17a)

1.04 g (4.00 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat (10a) und 0.31 g (2.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) werden getrennt in 5 ml bzw. 20 ml 140 °C heißem Acetanhydrid gelöst, zusammengegeben und 10-15 min bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen im Eisbad werden 50 ml wasserfreies Methanol und 180 ml wasserfreier Diethylether zugesetzt und 72 h im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen grünen Kristalle werden abgesaugt und mit wasserfreiem Dichlormethan/Diethylether (10:20) und wasserfreiem Dichlormethan/Diethylether/Methanol/Tetrachlorkohlenstoff (20:40:5:20) extrahiert. Man erhält grüne Kristalle vom Schmp. 198-199 °C. Rohausbeute 0.84 g (66 %).

[C₃₂H₃₉N₃](BF₃)₂ (639.3) Ber. C 60.12 H 6.15 N 6.57
Gef. C 59.68 H 5.91 N 6.55

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 628 (4.96), 583 (4.87)
und 541 nm (4.79).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.77 (s;
12H, C(CH₃)₂) 3.81 (s; 6H, N-CH₃), 3.53 (s; 3H, N(CH₃)₂),
3.60 (s; 3H, N(CH₃)₂), 6.73 (d, $J_{10,11}$ = 15.2 Hz; 2H, 10-H),
6.95 (dd, $J_{14,15}$ = 10.5, $J_{19,14}$ = 13.9 Hz; 1H, 14-H),
7.3-7.9 (m; 8H, Aromaten-H), 8.22 (d, $J_{13,14}$ = 13.9 Hz;

1H, 13-H), 8.24 (d, $J_{10,11} = 15.2$ Hz, 2H, 11-H) und 8.46 ppm (d, $J_{14,15} = 10.5$ Hz; 1H, 15-H).- ^{13}C -NMR (CD_3CN): siehe Tab. 6 (S. 56).

2.9.1.2 1-Dimethylamino-6,8-bis(3-methyl-benzoselenazolin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium-bistetrafluoroborat (17b)

1.49 g (5.00 mmol) 2,3-Dimethylbenzoselenozolium-tetrafluoroborat (10b) und 0.31 g (2.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) werden in je 20 ml Acetanhydrid bei 140 °C gelöst, heiß zusammengegeben und 5 min bei 140 °C gerührt. Die heiße Lösung wird sofort abgesaugt und der Niederschlag mit Acetanhydrid, Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält 0.30 g (21 %) analysenreines dunkelgrünes Pulver, das bei Raumtemp./0.3 Torr über KOH getrocknet wird. Schmp. 227-228 °C.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Se}_2](\text{BF}_4)_2$ (713.1) Ber. C 43.80 H 3.82 N 5.89
Gef. C 43.81 H 3.74 N 5.86

UV/VIS (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 632 (4.79) 606 (4.76) und 560 nm (4.72).- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ = 4.11 ppm (s; NCH_3), Zersetzung während der Messung.

2.9.1.3 1-Dimethylamino-6,8-bis(3-methyl-benzothiazolin-2-yl)-[3.2.2]octamethindium-tetrafluoroborat (17c)

0.31 g (2.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) und 1.26 g (5.00 mmol) 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat (10c) werden wie unter 2.9.1.2 beschrieben umgesetzt. Man erhält 0.13 g (11 %) analysenreines dunkelgrünes kristallines Pulver. Schmp. 258-259 °C.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_2](\text{BF}_4)_2$ (619.3) Ber. C 50.43 H 4.39 N 6.79
Gef. C 50.63 H 4.55 N 6.80

UV/VIS (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 624 (4.84), 600 (4.83) und 557 nm (4.79).- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.52 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.15 (s; 6H, N-CH_3), 6.83 (dd, $J_{13,14} = 14$ Hz, $J_{14,15} = 11$ Hz; 1H, 14-H), 7.19 (dd, $J_{10,11} = 15$ Hz; 2H, 10-H) und 7.4-8.7 ppm

(m; 11H, Aromaten-H, 11-H, 13-H und 15-H).

2.9.1.4 1-Dimethylamino-6,8-bis(1-ethyl-chinolin-2-yl)-
[3.2.2]octamethindium-bistetrafluoroborat (17d)

1.04 g (4.00 mmol) 1-Ethyl-2-methyl-chinolinium-tetrafluoroborat (10d) werden mit 0.31 g (8.00 mmol) 5-Dimethylamino-2-formyl-pentadien-2,4-al (8) wie unter 2.9.1.2 beschrieben umgesetzt. Man erhält 1.12 g (92 %) analysenreine grüne Kristalle vom Schmp. 259-260 °C.

[C₃₂H₃₅N₃](BF₄)₂ (653.3) Ber. C 60.50 H 5.55 N 6.62
Gef. C 60.49 H 5.35 N 6.80

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 645 (4.87), 610 (4.87)
und 580 nm (4.90.- ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.54 (t; 6H, N-CH₂-CH₃), 3.46 (s; 3H, N(CH₃)₂), 3.82 (s; 3H, N(CH₃)₂), 4.92 (q; 4H, N-CH₂-CH₃), 6.75 (dd, $J_{13,14}$ = 14 Hz, $J_{14,15}$ = 11 Hz; 1H, 14-H), 7.07 (d, $J_{10,11}$ = 16 Hz; 2H, 10-H) und 7.6-8.6 ppm (m; 16H, Aromaten-H, 11-H, 13-H und 15-H).

2.9.2 1,7,8-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-[3.3.1]-
octamethinium-tetrafluoroborat (45)

5.20 g (30.00 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (44) werden mit 1.96 g (5.00 mmol) 3-Iod-5-methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (24c) in 10 ml Acetanhydrid 1 h bei 80 °C gerührt. Nach Zusatz von 250 ml Diethylether wird vom schmierigen Niederschlag abdekantiert. Der Rückstand wird anschließend zweimal aus wenig Methanol mit 5proz. Natriumtetrafluoroborat-Lösung (200 ml) und einmal aus Methanol mit Wasser umgefällt. Nach Absaugen und Trocknen im Vak. über P₄O₁₀ erhält man 1.50 g Farbstoff (Rohausbeute: 45 %).

Das Produkt wird noch zweimal aus Methanol mit Diethylether umgefällt, mit Diethylether/Methanol (100:10), Diethylether/Dichlormethan/Methanol (100:10:10) und Methanol/Dichlormethan/Diethylether (5:5:10) heißextrahiert. Man kühlt die Extraktionslösung über Nacht im Tiefkühlfach ab, setzt

langsam tropfenweise 4-5 ml Diethylether zu und läßt bei -20 °C auskristallisieren. Ausbeute: 0.28 g (8.4 %) grüne, metallisch glänzende Kristallrosetten vom Schmp. 205-206 °C.

$[C_{41}H_{46}N_3]BF_4$ (667.4) Ber. C 73.76 H 6.95 N 6.29
Gef. C 73.68 H 6.76 N 6.50

UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 749 (5.37). - 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.43 (s; 12H, $C(CH_3)_2$), 1.59 (s; 6H, $C(CH_3)_2$, 3.09 (s; 3H, N-CH₃), 3.53 (s; 6H, N-CH₃), 5.50 (s; 1H, 17-H), 6.31 (d, $J_{10,11}$ = 13 Hz; 2H, 10-H), 6.61 (d, $J_{11,12}$ = 13 Hz; 2H, 12-H, 6.74-7.64 (m; 12H, Aromaten-H) und 7.84 ppm (d, d $J_{10,11}$ = 13 Hz, $J_{11,12}$ = 13 Hz; 2H, 11-H). ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = siehe Tab. 8 (S. 68).

2.9.3 1,7,9-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)- [4.2.2]nonamethindium-bistetrafluoroborat (15a)

1.44 g (5.50 mmol) 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat (10a) werden in 20 ml Acetanhydrid bei 120 °C gelöst, mit 0.52 g (1.00 mmol) (13a) versetzt und 25 min bei 120 °C gerührt. Es wird im Eisbad abgekühlt und unter Rühren langsam in Diethylether gegossen. Der Niederschlag wird nach 20 min. abgesaugt, in Methanol aufgelöst und langsam in Diethylether gegossen. Der Niederschlag wird nach 20 min. abgesaugt, in Methanol aufgelöst und langsam in 300 ml einer ca. 1proz. wässrigen Natriumtetrafluoroborat-Lösung getropft. Nach weiterem 20 min. Rühren saugt man ab und erhält nach Trocknung im Vakuum über $P_{4O_{10}}$ 0.42 g (54 %) eines blauen Pulvers, das zur weiteren Reinigung in ca. 15 ml Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 100 ml Diethylether versetzt wird. Man erhält 0.31 g (40 %) eines violettblauen Pulvers. Der Umfällungsvorgang wird nach Bedarf noch 2-3 mal wiederholt. Der Trennvorgang wird dünnschichtchromatographisch an Kieselgelfertigplatten, Fließmittel Benzol/Methanol (1:1), verfolgt. Der dünnschichtchromatographisch nahezu reine Farbstoff 15a

(Rf = 0.15) wird anschließend in Methanol (ca. 3 ml/100 mg Farbstoff) unter vorsichtigem Erwärmen im Wasserbad (60 °C) gelöst. Man läßt sehr langsam auf Raumtemperatur abkühlen, saugt nach 2 h ab und wäscht mit wenigen Tropfen Methanol und Diethylether. Man erhält goldglänzende Blättchen, die nach Trocknung bei 40 °C/0.3 Torr über Blaugel bei 215-217 °C unter Zersetzung schmelzen.

$[C_{42}H_{47}N_3](BF_4)_2$ (767.43) Ber. C 65.73 H 6.17 N 5.48
Gef. C 65.67 H 6.31 N 5.44

UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 634 (5.12) und 687.5 nm (4.88).- 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.79 (s; 12H, $C(CH_3)_2$), 1.85 (s; 6H, $C(CH_3)_2$), 3.82 (s; 6H, $N-CH_3$), 4.01 (s; 3H, NCH_3) 6.68 (d, $J_{10,11}$ = 15 Hz; 2H, 10-H), 7.16-7.60 (m; 14H, Aromaten-H, 10'-H, 12'-H), 7.93 (d, $J_{10,11}$ = 15 Hz; 2H, 11-H), 8.10 (d, $J_{13,12'}$ = 15 Hz; 1H, 13-H) und 8.50 ppm (dd, $J_{10',11'}$ = 15 Hz, $J_{11',12'}$ = 11 Hz; 1H, 11'-H).- ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = siehe Tab. 8 (S. 68).

2.9.4 1,7,10-Tris(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl) [3.3.3]decamethinium-tetrafluoroborat (7a)

1.50 g (5.00 mmol) 3-(2,2-Dimethoxy-ethyl)-1,1,5,5-tetramethoxy-pentan-3-ol (18) ¹⁶, 1.40 g (5.96 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat und 35.00 g (20.11 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (44) werden mit 10 ml Acetanhydrid 30 min bei 100 °C und 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend in 200 ml 5proz. Natriumtetrafluoroborat-Lösung getropft. Der ausgeschiedene schwarze schmierige Niederschlag wird in 100 ml Chloroform gelöst und in einem Flüssig-Flüssig-Extraktor mit Wasser solange extrahiert, bis die abfließende wässrige Phase keine Rotfärbung mehr zeigte (ca. 48 h). Die Chloroformphase wird abgetrennt und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit Diethylether/Dichlormethan (50:20) heißextrahiert. Die ausgefallenen rotvioletten Kristalle werden aus Dimethylsulfoxid/Diethylether umkristallisiert; Ausbeute: 0,37 g (11 %) rotvioletter

Nadeln vom Schmp. 192-194 °C (Zers.).

[C₄₃H₄₈N₃]BF₄ (693.7) Ber. C 74.45 H 6.97 N 6.06
Gef. C 74.31 H 7.01 N 5.98

UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 755 nm (5.28);
(Dichlormethan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 765 nm (5.28).- ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s; 18H, C(CH₃)₂), 3.49 (s; 9H, NCH₃),
6.22 (d, $J_{11,12}$ = 13 Hz; 3H, 12-H), 6.82 (d, $J_{10,11}$ = 14 Hz;
3H, 10-H), 7.0-7.5 (m; 12H, Aromaten-H) und 7.96 ppm
(dd, $J_{10,11}$ = 14 Hz, $J_{11,12}$ = 13 Hz; 3H, 11-H).-
¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = siehe Tab. 8 (S. 68).

2.10 δ -substituierte Heptamethincyanine

2.10.1 Bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (19a) ¹⁰⁷⁾

150 ml siedendes Acetanhydrid werden nacheinander mit
4.36 g (16.7 mmol) 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-
tetrafluoroborat (10a) ²⁹⁾, 2.40 g (8.4 mmol) Glutacon-
aldehyddianil-hydrochlorid (41) ⁹⁰⁾ und 1.40 (1.71 mmol)
wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Man hält 10 min
bei 140 °C und gießt die heiße, tiefblaue Reaktions-
mischung in eine Lösung von 5.0 g Natriumtetrafluoro-
borat in ca. 750 ml Wasser. Der Niederschlag wird ab-
filtriert und mit 200 ml Diethylether unter Verwendung
eines Heißeextraktors gründlich gewaschen. Man erhält
3.64 g (88 %) messingfarbene Kristalle, die nach Um-
kristallisieren aus Methanol dünnschichtchromatographisch
rein sind (Fließmittel: Benzol/Methanol 3:2) Schmp.
229-231 °C.

[C₂₉H₃₃N₂]BF₄ (496.4) Ber. C 70.17 H 6.70 N 5.64
Gef. C 70.21 H 6.71 N 5.86

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.61 (s; C(CH₃)₂), 3.56 (s; NCH₃),
6.29 (d, J_{HH} = 14.0 Hz; 10-H), 6.50 (dd, J_{HH} = 12.0
und 12.5 Hz; 12-H), 7.18-7.62 (m; Aromaten-H), 7.74
(t; J_{HH} = 12.0 Hz; 13-H) und 7.88 ppm (dd, J_{HH} = 12.5

und 14.0 Hz; 11-H) im Intensitätsverhältnis 6:3:1:1:4:1:1.
¹³C-NMR Tab. 13 (S. 88).

2.10.2 δ-Methyl-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)
heptamethinium-tetrafluoroborat (19c)

60 ml siedendes Acetanhydrid werden nacheinander mit 2.61 g (10.0 mmol) 10a und 1.72 g (5.0 mmol) 3-Methylglutaconaldehyddianil-hydrobromid (42) ⁷³⁾ versetzt. Man hält unter Rühren 20 min bei 140 °C und gießt die Reaktionsmischung langsam in eine gesättigte wäßrige Natriumtetrafluoroboratlösung. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.26 g (10 %) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 183.5-184.0 °C.

[C₃₀H₃₅N₂]⁺BF₄⁻ (510.4) Ber. C 70.60 H 6.91 N 5.49
 Gef. C 68.40 H 6.94 N 5.31

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.65 (s; C(CH₃)₂), 2.35 (s; δ-CH₃), 3.61 (s; NCH₃) und 7.1-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).- ¹³C-NMR: s. Tab. 13 (S. 88).

2.10.3 δ-Ethoxy-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)
heptamethinium-tetrafluoroborat (19b)

2.61 g (10.0 mmol) 10a werden in 15 ml trockenem Pyridin unter Erwärmen gelöst. Nach schnellem Abkühlen auf 25 °C werden 1.45 g (5.0 mmol) 1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten 43 ⁷¹⁾ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der durch Zugabe von Diethylether gefällte Niederschlag wird abfiltriert, in wenig Ethanol gelöst und durch Eintropfen in ca. 250 ml einer gesättigten wäßrigen Natriumtetrafluoroboratlösung erneut ausgefällt. Man erhält 1.32 g (24 %) violettglänzende Kristalle, die nach Heißeextraktion aus Dichlormethan/Diethylether/Methanol (1:50:1) bei 148-149 °C (Zers.) schmelzen.

[C₃₁H₃₇N₂O]BF₄ (540.5) Ber. C 68.89 H 6.90 N 5.18
Gef. C 68.37 H 6.57 N 5.19

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.44 (t; OCH₂CH₃), 1.65 (s; C(CH₃)₂), 3.57 (s; NCH₃), 4.30 (q; OCH₂CH₃) und 7.1-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).-
¹³C-NMR: s. Tab. 13 S. 88 und Abb. 22 (S. 87).

2.10.4 δ-Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)
heptamethinium-tetrafluoroborat (19d)

2.61 g (10.0 mmol) 10a, 1.37 g (5.0 mmol) 3-Chlor-5-methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-perchlorat 24a und 0.82 g wasserfreies Natriumacetat werden in 80 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren 1 h bei 100 °C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 24stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether und Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.65 g (26 %) feine grüne Nadeln, Schmp. 230 °C (aus Ethanol).

[C₂₉H₃₂ClN₂]BF₄ (530.8) Ber. C 65.62 H 6.08 N 5.28
Gef. C 65.40 H 5.91 N 5.32

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s; C(CH₃)₂), 3.66 (s; NCH₃) und 7.2-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).- ¹³C-NMR: s. Tab. 13 (S. 88)

2.10.5 δ-Brom-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)
heptamethinium-tetrafluoroborat (19e)

2.61 g (10.0 mmol) 10a, 1.27 g (5.0 mmol) 3-Brom-5-methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-perchlorat (24b) ¹⁸⁾ und 0.82 g (10.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 65 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren 2 h bei 80 °C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether und Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.53 g (18 %) grüne Kristalle, die nach Heiβ-extraktion mit Diethylether, dann mit Dichlormethan/

Diethylether (10:25) und nach Umkristallisieren aus Acetonitril bei 225-226 °C schmelzen.

$[C_{29}H_{32}BrN_2]BF_4$ (575.3) Ber. C 60.55 H 5.61 N 4.87
Gef. C 60.61 H 5.34 N 5.02

1H -NMR($[D_6]$ DMSO): δ = 1.64 (s; C(CH₃)₂), 3.65 (s; NCH₃) und 7.2-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).- ^{13}C -NMR: s. Tab. 13 (S. 88).

2.10.6 δ -Iod-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (19f)

a) Iodid: 5.42 g (20.0 mmol) 10a, 3.92 g (10.0 mmol) 3-Iod-5-methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (24c)¹⁸⁾ und 2.46 g (30.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 60 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren 20 min bei 80 °C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 24stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether unter Verwendung eines Heißeextraktors gereinigt. Man erhält 2.40 g (36 %) grüne Kristalle, die nach zweimaliger Heißeextraktion mit Dichlormethan/Diethylether (30:5) bei 168 °C schmelzen.

$[C_{29}H_{32}IN_2]I$ (662.4) Ber. C 52.58 H 4.87 N 4.23
Gef. C 52.87 H 4.82 N 4.23

b) Tetrafluoroborat: Eine heißgesättigte Ethanol-Lösung dieses Iodids wird zu einer Lösung der dreifach äquimolaren Menge an Natriumtetrafluorborat in Ethanol/Wasser gegeben (das Natriumtetrafluoroborat wird in wenigen ml Wasser gelöst und mit Ethanol auf das ca. 40fache verdünnt). Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und dann auf ca. 0 °C (Kühlschrank) wird der Niederschlag abfiltriert und mit einem Gemisch aus Methanol/Tetrachlorkohlenstoff/Dichlormethan (10:10:25) heißextrahiert. Nach langsamem Verdunstenlassen des Dichlormethans bei Raumtemp. wird

der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhält feine grüne, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 218 °C.

$[C_{29}H_{32}IN_2]BF_4$ (622.3) Ber. C 55.97 H 5.18 N 4.50
Gef. C 55.83 H 5.11 N 4.51

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.64 (s; $C(CH_3)_2$), 3.65 (s; NCH_3) und 7.2-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).- ^{13}C -NMR: s. Tab. 13 (S. 88).

2.10.7 δ -Pyridinio-bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-bistetrafluoroborat (19g)

2.61 g (10.0 mmol) 10a und 1.96 g (5.0 mmol) 3-Iod-5-methoxy-N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (24c)¹⁸⁾ werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Diethylether wird der bronzefarbene, schmierige Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und schließlich in Methanol gelöst. Nach erneuter Zugabe von Diethylether erhält man einen grünen bis violetten Niederschlag, der nach Abtrennen mit 100 ml 3.5 proz. wäßriger Natriumtetrafluoroboratlösung 2 h geschüttelt wird. Nach dem Abfiltrieren wird gründlich mit Diethylether gewaschen und mit 50 ml Dichlormethan heißextrahiert. Zur Dichlormethanolösung des Farbstoffs gibt man langsam 30 ml Diethylether und läßt im Kühlschrank auskristallisieren. Man erhält 1.77 g (57 %) grüne, metallisch glänzende Blättchen, die nach Heißextraktion mit Dichlormethan/Diethylether/Methanol (30:30:20) bei 173-175 °C schmelzen.

$[C_{34}H_{37}N_3](BF_4)_2$ (661.3) Ber. C 61.75 H 5.64 N 6.35
Gef. C 61.40 H 5.55 N 6.37

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 1.40 (s; $C(CH_3)_2$), 3.67 (s; NCH_3) und 7.2-7.7 ppm (m; Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 12 (S. 86).- ^{13}C -NMR: s. Tab. 13 (S. 88).

Literaturverzeichnis

1. a) S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965)
b) S. Dähne, Z. Chem. 10, 168 (1970).
2. G. E. Ficken, Cyanine Dyes, in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd IV, S. 212, Academic Press, New York, London 1971.
3. C. Reichardt und N. Gamon, Angew. Chem. 89, 418 (1977).
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 404 (1977).
4. F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 18, Interscience Publishers, New York, London 1964.
5. D. M. Sturmer, Syntheses and Properties of Cyanine and Related Dyes, in A. Weissberger and E. C. Taylor, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 30, Wiley, New York 1977, S. 441 ff.
6. F. M. Hamer, Lit. ⁴⁾, S. 612.
7. I. G. Farbenindustrie AG, Frankfurt/Main, Engl. Pat. 549201 (1932) [Chem. Zentralbl. 1932/II, 1527].
8. T. Ogata und K. Tamura, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 13, 475 (1934).
9. Eastman Kodak Co. (Erf. L. G. S. Brooker und F. L. White), US-Pat. 2282115 (1942) [Chem. Abstr. 36, 5718 (1942)].
10. J. D. Kendall und J. R. Mayer, Engl. Pat. 549201 (1942) [Chem. Abstr. 38, 648 (1944)].
11. Imperial Chemical Industries, Ltd. (Erf. D. W. Stammers) Engl. Pat. 589964 (1947) [Chem. Abstr. 41, 7288 (1947)].
12. A. E. van Dormael, Chim. et Ind. 63, 478 (1950).
13. C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972).
14. C. Reichardt, Tetrahedron Letters 1967, 4327.
15. B. Schäfer, Dissertation, Univ. Marburg 1977.
16. H. Stetter und M. Dohr, Chem. Ber. 86, 589, 593 (1953).
17. Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 1308 (1960).
18. C. Nolte, geplante Dissertation, Univ. Marburg (1978)
19. W. Grahn, W. Mrosek und C. Reichardt, Chem. Ber. 110, 1674 (1977).

20. G. E. Ficken, Lit. ²⁾, S. 276.
21. F. M. Hamer, Lit. ⁴⁾, S. 375 ff und S. 696 ff.
22. S. Hünig und H. Quast, Neuere farbige Systeme, in W. Foerst, Optische Anregung organischer Systeme, S. 184 ff; 2. Internat. Farbensymposium in Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
23. G. E. Ficken, Lit. ²⁾, S. 211 ff., insbes. S. 276 ff.
24. L. Berlin und O. Riester, Cyanine (Polymethine), in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 227 ff., insbes. S. 283, Thieme, Stuttgart 1972.
25. C. Reichardt und W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1072 (1970).
26. H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959).
27. H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 16, 169 (1958); 17, 404 (1959).
28. H. Kuhn, Die Methode des Elektronengases, Vorträge am internationalen Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronensysteme in Konstanz 1963.
29. C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 715, 74 (1968).
30. R. Allmann, T. Debaerdemaeker, A.-R. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, Chem. Ber. 109, 3005 (1976).
31. C. Reichardt und K. Halbritter, Chem. Ber. 104, 822 (1971).
32. W. Grahn und C. Reichardt, Tetrahedron 32, 125 (1976).
33. H. S. Gutowski und C. H. Holm, J. Chem. Phys. 15, 1228 (1956).
34. J. C. Calder und E. J. Garatt, Tetrahedron 25, 4023 (1969).
35. a) Temperaturunabhängige Aktivierungsenthalpien für Rotationsbarrieren erhält man durch Linienformanalyse der NMR-Spektren. Vergleichende Untersuchungen von H. Oehling ^{35b)} zeigen jedoch, daß der Unterschied zwischen den nach beiden Methoden ermittelten Aktivierungsenthalpien gering ist.
- b) H. Oehling, Dissertation, Univ. Marburg 1975, S. 112.
36. H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970).
37. R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte und S. Dähne, Org. Magn. Reson. 4, 571 (1972).
38. W. Mrosek, Diplomarbeit Univ. Marburg 1974.

39. J. P. Jacobsen und J. Becker, Acta Chem. Scand.
B 31, 519 (1977).
40. M. P. Dreyfuss, J. Org. Chem. 28, 3269 (1963).
41. Organikum, 11. Aufl., S. 430, VEB Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1972.
42. W. Mormann, Dissertation Univ. Marburg 1971.
43. H. Meerwein, Org. Synthesis 46, 113 (1966);
T. H. Curphey, Org. Synthesis 51, 142 (1971).
44. W. Dilthey, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 825 (1921).
45. W. Kraft, Dissertation Univ. Marburg 1962.
46. H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 384, 38 (1911);
R. Fuson, J. Am. Chem. Soc. 58, 2450 (1936).
47. H. H. Pohl, Dissertation Univ. Marburg (1974);
K. Wolff, Dissertation Univ. Marburg (1961).
48. R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 39, 217 (1956).
49. C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen
Chemie, S. 107, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
50. a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F.
Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963);
b) W. Liptay, Angew. Chem. 81, 195 (1969);
c) W. Liptay, in W. Foerst, Optische Anregung organischer
Systeme, S. 263, 2. Internat. Farbensymposium, Elmau
1964, Verlag Chemie Weinheim 1966.
51. G. A. Reynolds und K. H. Drexhage, J. Org. Chem.
42, 885 (1977).
52. Pigott, H. A., E. H. Rodd, and I. C. I. Ltd.
Brit. Pat. 355 693 (1930) [Chem. Zentralbl. 31/II, 3273];
344 409 (1929) [Chem. Zentralbl. 31/I, 3298]; 354 898
(1930) [Chem. Zentralbl. 31/II, 2824].
53. I. G. Farbenindustrie AG, Brit. Pat. 434 234-5 (1934)
[Chem. Zentralbl. 36/II, 4764; 35/II, 4476].
54. W. Wahl und I. G. Farbenindustrie AG, Dtsch. Reichs. Pat.
499 967 (1928) [Chem. Zentralbl. 30/II, 2062];
I. G. Farbenindustrie AG, Brit. Pat. 428 484 (1933)
[Chem. Zentralbl. 36/I, 5573].
55. Ein Doppelresonanzexperiment, daß die teilweise Analyse
des Multipletts ermöglichen sollte, wurde nicht durchge-
führt.

56. L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc. 67, 1875 (1945);
73, 1087 (1951).
57. L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Keyes, C. P. Smyth
and P. F. Oesper, J. Am. Chem. Soc. 63, 3192 (1941).
58. T. Ogata, Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 13, 325 (1937);
Chem. Abstr. 34, 1627 (1940).
59. F. L. White, G. H. Keyes und Eastman Kodak Co.,
US-Pat. 2 166 736 (1939) [Chem. Abstr. 33, 8515⁹];
US-Pat. 2 263 749 (1941) [Chem. Abstr. 36, 1559³].
60. T. Ogata und T. Hasegawa, Bull. Inst. Phys. Chem. Res.,
Japan, 16, 606 (1937).
61. R. Wizinger-Aust, Compte rendu du XXVII Congrès Internat.
de Chimie Industrielle, Bruxelles 1954.
62. a) G. Scheibe, W. Seifert, H. Wengemayer und C. Jutz,
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.
67, 560 (1963).
b) G. Scheibe, W. Seifert, G. Hohlneichner, C. Jutz und
J. Springer, Tetrahedron Letters 1966, 5053.
63. K. Halbritter, Dissertation Univ. Marburg 1971.
64. W. Hoppe, F. Baumgarten, Z. Kristallogr., Kristallgeom.,
Kristallphys., Kristallchem., 108, 328 (1957) [Chem.
Abstr. 51, 17319 (1957)];
J. Potenza und D. Mastropaolo, Acta Crystallogr. B 30,
2353 (1974);
W. Falkenberg, E. Hohne, J. Sieler und R. Wagener, Kristall
und Technik 8, 227 (1973);
R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii und L. O. Atovmyan,
Zhurnal Strukturnoi khimii 15, 720 (1974), engl. Edit.
S. 625; Molecular Structures and Dimensions Vol. 5,
Nr. 60.36;
P. J. Wheathy, J. Chem. Soc. (London) 1959, 3245, 4096;
B. Ziemer und S. Kulpe, J. Prakt. Chem. 317, 199 (1975).
65. J. E. Weidenborner, G. Castro und N. R. Stemple,
A. C. A. Spring Meeting, March 1974 in Berkley,
Vol. 2, 45 Abstract C⁷.
B. Ziemer und S. Kulpe, J. Prakt. Chem. 317, 185 (1975).

66. C. Reichardt und K. Halbritter, Angew. Chem. 87, 124 (1975); New Synthetic Methods, Vol. 2, p. 119-143 Verlag Chemie, Weinheim 1975.
67. K. Schagerer, Dissertation Univ. Marburg 1973.
68. W. Grahn, Dissertation Univ. Marburg 1971.
69. T. Ogata, Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 8, 421 (1932); N. I. Fischer und F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. (London), A, 154, 703 (1936); R. H. Sprague, and Eastman Kodak Co., US-Pat. 2 269 234 (1942) [Chem. Abstr. 36, 3501³].
70. W. Grahn, Tetrahedron 32, 1931 (1976).
71. S. M. Makin, O. A. Shavrygina, V. B. Mochalin, und M. I. Berezhnaya, Zh. Org. Khim. 5, 2109 (1969).
72. I. G. Farbenindustrie AG, Brit. Pat. 394 537 (1931) [Chem. Zentralbl. 33/II, 2089].
73. F. M. Hamer und R. J. Rathbone, J. Chem. Soc. 1947, 960; 1945, 595.
74. P. Baumgarten, Chem. Ber. 58, 2018 (1925).
75. A. Corbellini und R. Fusco, Rend. Ist. Lombardo Sci., 68, 961 (1935) [Chem. Zentralbl. 36/II, 244].
76. G. E. Ficken, Lit. ²⁾ S. 230.
77. S. A. Kheifets, N. N. Sveshnikov und G. F. Kurepina Russ. Pat. 126, 206 (1960) [Chem. Abstr. 54, 1685¹ (1960)].
78. F. J. Adrian, J. Chem. Phys. 28, 608 (1958).
79. J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York (1972).
80. D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. 89, 5315, 5319 (1967).
81. Zur Kritik an diesem Modell vgl. a) Lit. ⁷⁹⁾, b) A. Kiwiet, J. de Wit und W. D. Weringa, Org. Magn. Reson. 6, 461 (1974).
82. R. Radeaglia, E. Gey, Th. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl und S. Dähne, J. Prakt. Chem. 316, 766 (1974).
83. C. Hubschlerden und J. P. Fleury, Tetrahedron 33, 761 (1977).
84. Z. Arnold und J. Žemlička, Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 1318 (1960).

85. M. J. S. Dewar, in V. Gray, Steric Effects in Conjugated Systems, S. 46, Butterworths, London 1958, [Chem. Abstr. 53, 19837 (1959)].
86. vgl. hierzu L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine und L. L. Lincoln, Chimia [Arau] 20, 327 (1966), L. G. S. Brooker, in C. E. K. Mees und T. J. James, The Theory of the Photographic Process, 3. Aufl., Kap. II, insbes. S. 211 f, McMillan Company, New York-London 1966.
87. G. N. Lewis, T. T. Mogel und D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 1774 (1942); F. Feichtmayr und J. Schlag, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68, 95 (1964).
88. F. Baer und H. Oehling, Org. Magn. Reson. 6, 421 (1974).
89. W. Grahn und H. Knecht, Privatmitteilung
90. O. Bayer, Aldehyde, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd VII/1, S. 266, Thieme, Stuttgart.
91. vgl. Lit. ⁴⁾, S. 244 ff.
92. I. G. Farbenindustrie AG, Frankfurt/Main, Brit. Pat. 394 537 (1933) [Chem. Zentralbl. 1933/II, 2089].
93. Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. E. R. H. Jones, und K. J. Reed), Brit. Pat 616 223 (1946) [Chem. Abstr. 44, 7171^e (1950)].
94. J. D. Kendall, Brit. Pat. 526 684 (1940) [Chem. Abstr. 35, 6884 (1941)].
95. Ilford Ltd. (Erf. J. D. Kendall, D. J. Fry und A. J. Morgan), Brit. Pat. 693 624 (1950) [Chem. Abstr. 48, 4342 (1954)].
96. E. M. Kosower, D. Hofmann und K. Wallenfels, J. Am. Chem. Soc. 84, 2755 (1962).
97. D. Lloyd und H. McNab, Angew. Chem. 88, 496 (1976), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).
98. C. Reichardt und R. Müller, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1937.
99. Analoge diamagnetische Verschiebungen wurden bei entsprechenden γ -Phenylpentamethincyaninen-Farbstoffen beobachtet: Lit. ⁶⁸⁾.

100. R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. 317, 825 (1975).
101. E. M. Schulmann, K. A. Christensen, D. M. Grant und C. Walling, J. Org. Chem. 39, 2686 (1974).
102. Polymethinfarbstoffe gehören zu denjenigen schwer verbrennbaren Substanzen, deren Elementaranalyse gelegentlich zu niedrige Kohlenstoffwerte aufweist, obwohl die Farbstoffe analysenrein sind.
103. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 275.
104. J. A. Riddick und W. B. Bunger, Organic Solvents, in A. Weissberger, Techniques of Chemistry Vol. II, Wiley-Interscience New York, London, Sidney, Toronto 1970.
105. E. Breitmeier und W. Voelter, ^{13}C -NMR-Spectroscopy, S. 99, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
106. C. Mannich, K. Handke und K. Roth, Chem. Ber. 69, 2112 (1936).
107. N. I. Fischer und F. M. Hamer, J. Chem. Soc. 1933, 189.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Chr. Reichardt,

danke ich herzlich für die wissenschaftliche Anleitung und die stets freundlich gewährte Förderung bei der Entstehung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Walter Mrosek, geboren am 5. 8. 1947 in Unterrieden,
Kreis Witzenhausen

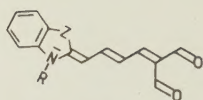
1. 4. 1954-31. 3. 1956	1.-2. Schuljahr an der Volksschule Unterrieden
1. 4. 1956-31. 3. 1959	3.-5. Schuljahr an der Stadtschule Witzenhausen
1. 4. 1959-13. 3. 1965	Besuch der Realschule in Witzenhausen
13. 3. 1965	Mittlere-Reife Prüfung
21. 4. 1965-16. 6. 1967	Besuch des Gymnasiums in Bad Sooden-Allendorf
16. 6. 1967	Abitur
1. 10. 1967-31. 3. 1969	Grundwehrdienst in der Bundeswehr
1. 4. 1969	Beginn des Chemiestudiums an der TU Clausthal-Zellerfeld
20. 4. 1971	Vordiplom in Chemie an der TU Clausthal-Zellerfeld
1. 10. 1971	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
6. 6. 1974	Beendigung des Chemiestudiums mit der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am FB Chemie der Philipps-Universität Marburg
1. 10. 1974	Beginn des Pharmaziestudiums an der Philipps-Universität Marburg
	Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation am FB Chemie
5. 4. 1975	1. Pharmazeutische Prüfung
25. 4. 1977	2. Pharmazeutische Prüfung, Beendigung des Pharmaziestudiums

Seit dem 29. 8. 1975 bin ich verheiratet.

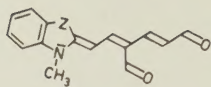
Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Clausthal-Zellerfeld: Bauer, Bues, Brehler, Borchard,
Fuhrmann, Gundermann, Hölzl, Jacobi,
Mayer, Rehage, Schneider und Schwarz;

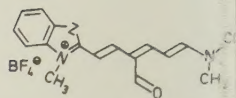
Marburg: Allmann, Aurich, Berndt, Boehme, Cherdron,
Dimroth, Ebert, Ebel, Eger, Foersterling, Haake,
Hardtke, Hoffmann, Kriegelstein, List, Lüderwald,
Maier, Mattusch, Momberger, Müller, Reichardt,
Schiff, Schilcher, Schmitz, Schweig und Wichtel.



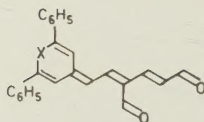
11a-e



12a-d

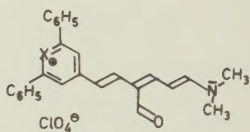


16a-d



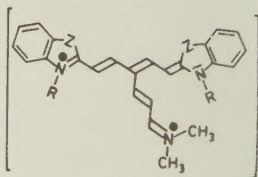
30; X = O

32; X = S

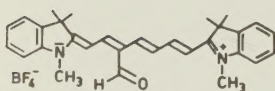


29; X = O

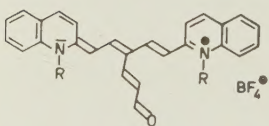
31; X = S



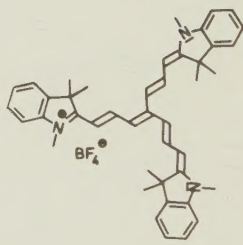
17a-d



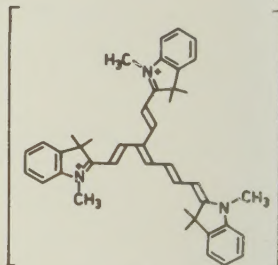
13a



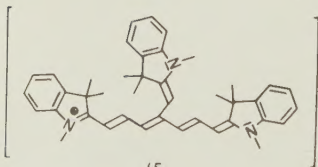
14d



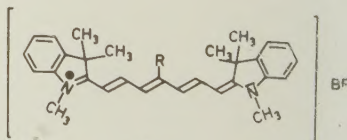
7



15a



45



19a-g

Grundgerüste der neu dargestellten Verbindungen

